

**EKSTRAKSI PEKTIN DARI KULIT BUAH KAKAO
(*Theobroma cacao* L.) DENGAN METODE
MICROWAVE ASSISTED EXTRACTION
(KAJIAN KONSENTRASI PELARUT
ASAM SITRAT DAN LAMA EKSTRAKSI)**

SKRIPSI

Oleh:

**M. ROIS IVAND NOVYANTO
135100300111017**



**JURUSAN TEKNOLOGI INDUSTRI PERTANIAN
FAKULTAS TEKNOLOGI PERTANIAN
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2017**

**EKSTRAKSI PEKTIN DARI KULIT BUAH KAKAO
(*Theobroma cacao* L.) DENGAN METODE
MICROWAVE ASSISTED EXTRACTION
(KAJIAN KONSENTRASI PELARUT
ASAM SITRAT DAN LAMA EKSTRAKSI)**

SKRIPSI

Oleh:

**M. ROIS IVAND NOVYANTO
135100300111017**

**Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh
gelar Sarjana Teknologi Pertanian**



**JURUSAN TEKNOLOGI INDUSTRI PERTANIAN
FAKULTAS TEKNOLOGI PERTANIAN
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2017**

LEMBAR PERSETUJUAN

Judul TA : Ekstraksi Pektin dari Kulit Buah Kakao
(*Theobroma cacao* L.) dengan Metode *Microwave Assisted Extraction* (Kajian Konsentrasi Pelarut Asam Sitrat dan Lama Ekstraksi)

Nama Mahasiswa : M. Rois Ivand Novyanto

NIM : 135100300111017

Jurusan : Teknologi Industri Pertanian

Fakultas : Teknologi Pertanian

Pembimbing Pertama,



Dr. Ir. Sesinggih Wijana, MS.
NIP. 19590508 198303 1 004

Pembimbing Kedua,



Nur Lailatul Rahmah, S.Si, M.Si
NIP. 19840522 201212 2 002

LEMBAR PENGESAHAN

Judul TA : Ekstraksi Pektin dari Kulit Buah Kakao
(*Theobroma cacao* L.) dengan Metode *Microwave Assisted Extraction* (Kajian Konsentrasi Pelarut Asam Sitrat dan Lama Ekstraksi)

Nama Mahasiswa : M. Rois Ivand Novyanto

NIM : 135100300111017

Jurusan : Teknologi Industri Pertanian

Fakultas : Teknologi Pertanian

Dosen Penguji I,



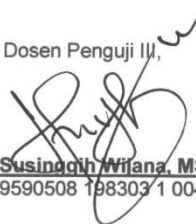
Dr. Dodyk Pranowo, STP, MSI
NIP. 19790405 200312 1 005

Dosen Penguji II,



Nur Lailatul Rahmah, S.Si, MSI
NIP. 19840522 201212 2 002

Dosen Penguji III,



Dr. Ir. Susiningsih Wilana, MS
NIP. 19590508 198303 1 004

Ketua Jurusan,



Dr. Sucipto, STP, MP
NIP. 19730602 199903 1 001

Tanggal Lulus TA:

RIWAYAT HIDUP



Penulis bernama lengkap Muhammad Rois Iwand Novyanto, lahir di Blitar pada tanggal 27 Nopember 1994 dari ayah yang bernama Nuryanto dan Ibu Umi Nasikah. Penulis menyelesaikan pendidikan Sekolah Dasar di SDN Kandangan 02 pada tahun 2007, kemudian melanjutkan pendidikan di SMPN 1 Srengat lulus pada tahun 2010. Penulis melanjutkan studinya di SMAN 1 Srengat, Blitar dan menyelesaikan pendidikannya pada tahun 2013. Pada tahun yang sama, penulis melanjutkan pendidikan tingginya di Universitas Brawijaya pada jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, melalui jalur Seleksi Bersama Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN).

Pada tahun 2017 penulis telah berhasil menyelesaikan pendidikannya di Universitas Brawijaya. Selama masa studinya, penulis aktif sebagai staf ahli BEM FTP 2014 dan Ketua Departemen Humas IAAS LC UB (2015-2016). Penulis pernah menerima hibah pendanaan pada Program Kreativitas Mahasiswa bidang Kewirausahaan oleh Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia tahun 2015, terpilih sebagai delegasi Indonesia dalam acara ASEAN *Future Leaders Summit* 2015 di Malaysia dan Thailand, menjadi ketua kontingen Indonesia dalam kegiatan Cargill *Global Leadership Seminar* di Minneapolis, Minnesota, USA pada tahun 2016, dan menjadi penerima beasiswa pengembangan kepemimpinan XL *Future Leaders Batch 4* (2015-2017).



Alhamdulillah...

Karya ini aku persembahkan kepada
orang tuaku, kakak-kakakku, adikku, serta semua teman,
sahabat, dan kerabat.

Semoga karya ini bisa bermanfaat.

PERNYATAAN KEASLIAN TUGAS AKHIR

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : M. Rois Ivand Novyanto

NIM : 135100300111017

Jurusan : Teknologi Industri Pertanian

Fakultas : Teknologi Pertanian

Judul TA : Ekstraksi Pektin dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma cacao* L.) dengan Metode *Microwave Assisted Extraction* (Kajian Konsentrasi Pelarut Asam Sitrat dan Lama Ekstraksi)

Menyatakan bahwa,

Tugas Akhir dengan judul di atas merupakan karya asli penulis tersebut di atas. Apabila dikemudian hari terbukti pernyataan ini tidak benar saya bersedia dituntut sesuai hukum yang berlaku.

Malang, 4 Juli 2017

Pembuat Pernyataan,

M. Rois Ivand Novyanto

NIM. 135100300111017

M. Rois Ivand N. 135100300111017. Ekstraksi Pektin dari Kulit Buah Kakao (*Theobroma Cacao* L.) dengan Metode *Microwave Assisted Extraction* (Kajian Konsentrasi Pelarut Asam Sitrat dan Lama Ekstraksi). Tugas Akhir. Dosen Pembimbing: Dr. Ir. Susinggih Wijana, MS dan Nur Lailatul Rahmah, S.Si, M.Si.

RINGKASAN

Produksi biji kakao kering menghasilkan produk sampingan diantaranya kulit buah kakao dan *pulp*. Pada kulit buah kakao terkandung pektin antara 6-30%. Salah satu metode ekstraksi pektin terbaru adalah *Microwave Assisted Extraction* (MAE) yang dapat mengurangi kebutuhan energi dibandingkan dengan cara konvensional, selain itu kemungkinan kerusakan senyawa pektin dapat dikurangi. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kombinasi terbaik konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi kulit buah kakao dengan metode MAE agar dihasilkan kualitas pektin terbaik. Metode penelitian yang digunakan adalah Rancangan Acak Kelompok (RAK) menggunakan 2 faktor. Faktor pertama adalah konsentrasi pelarut asam sitrat pada proses ekstraksi MAE yang terdiri dari 3 level (0,05; 0,5; dan 0,95 M), sedangkan faktor kedua yaitu lama ekstraksi dari terdiri dari 4 level (5, 10, 15, dan 20 menit), dengan ulangan sebanyak 3 kali sehingga terdapat 36 satuan percobaan. Pengamatan meliputi rendemen dan kualitas pektin (kadar air, berat ekuivalen, dan derajat esterifikasi). Berdasarkan hasil penelitian, didapatkan perlakuan terbaik yaitu pada kombinasi konsentrasi pelarut 0,05 M dan lama ekstraksi 5 menit (M1T1) dengan karakteristik sebagai berikut: rendemen sebesar 14,3%, kadar air 9,33%, berat ekuivalen 791,42 dan derajat esterifikasi sebesar 93,41%. Hasil yang didapat pada perlakuan terbaik telah sesuai dengan standar mutu pektin *Internasional Pectin Producers Association* (IPPA).

Kata kunci: Kulit buah kakao, *Microwave Assisted Extraction*, pectin

M. Rois Ivand N. 135100300111017. Extraction of Pectin from Cocoa Pod Husk (*Theobroma Cacao* L.) using Microwave Assisted Extraction Method (Study of Citric Acid Concentration and Extraction Time). Undergraduate Thesis. Advisor: Dr. Ir. Susinggih Wijana, MS and Nur Lailatul Rahmah, S.Si, M.Si.

SUMMARY

The production of dried cocoa beans produces byproducts such as cocoa pod husk and pulp. On the pod husk of the cocoa fruit contained pectin between 6-30%. One of the newest methods of pectin extraction is the Microwave Assisted Extraction (MAE) that can reduce the energy requirements used in comparison with conventional methods, otherwise the damage to pectin compounds can be reduced. The objective of this research is to know the best combination of solvent concentration and extraction time of cocoa pod husk extraction using MAE method to produce the best pectin quality. The research method used is Randomized Block Design (RBD) using 2 factors. The first factor is the concentration of citric acid solvent in the MAE extraction process consist of 3 levels (0.05, 0.5 and 0.95 M), while the second factor is the extraction time consist of 4 levels (5, 10, 15, And 20 minutes), with 3 replications so that there are 36 experimental units. Observations included pectin yield and pectin quality (moisture content, equivalent weight, and esterification degree). Based on the result of the research, the best treatment was obtained in combination of 0.05 M citric acid solvent concentration and 5 minutes extraction time (M1T1) with the following characteristics: yield of 14.3%, moisture content 9.33%, weight equivalent 791.42 and degree of esterification of 93.41%. The results obtained at the best treatment have been in accordance with the pectin quality standard of International Pectin Producers Association (IPPA).

Keywords: *Cocoa pod husk, Microwave Assisted Extraction, pectin*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tugas Akhir (TA) ini. Dalam menyelesaikan TA penulis mendapat bimbingan, saran, dan dukungan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Dr. Ir. Susinggih Wijana, MS., selaku Dosen Pembimbing I atas bimbingan, arahan, dan motivasi selama penyusunan Tugas Akhir ini.
2. Ibu Nur Lailatul Rahmah, S.Si, M.Si. selaku Dosen Pembimbing II atas bimbingan, saran, masukan selama penyusunan Tugas Akhir ini.
3. Bapak Dr. Dodyk Pranowo, STP, M.Si., selaku Dosen Penguji atas saran dan masukannya dalam penyelesaian Tugas Akhir ini.
4. Bapak Dr. Sucipto, STP, MP., selaku Ketua Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Universitas Brawijaya Malang.
5. Teman, sahabat, dan semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian Tugas Akhir ini.

Semoga Allah SWT selalu memberikan rahmat dan karunia-Nya kepada semua pihak yang telah memberikan bantuan yang sangat berarti ini. Penulis menyadari bahwa masih banyak keterbatasan dalam penulisan Tugas Akhir ini. Maka dari itu, penulis mengharap saran dan masukan dari semua pihak untuk pengembangan penelitian selanjutnya. Semoga TA ini bermanfaat untuk penulis dan bagi Indonesia.

Malang, Juli 2017

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PERSETUJUAN	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
RIWAYAT HIDUP	iv
HALAMAN PERUNTUKKAN	v
PERNYATAAN KEASLIAN TUGAS AKHIR	vi
RINGKASAN	vii
SUMMARY	viii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	3
II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Kulit Buah Kakao	5
2.2 Pektin	5
2.3 Ekstraksi	8
2.4 <i>Microwave Assisted Extraction</i> (MAE)	10
2.5 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Ekstraksi Metode MAE	11
2.6 Asam Sitrat	13
2.7 Penelitian Terdahulu	15
2.8 Hipotesis	16
III. METODE PENELITIAN	17
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	17
3.2 Alat dan Bahan	17
3.3 Batasan Masalah	17
3.4 Alur Penelitian	18
3.4.1 Identifikasi dan Perumusan Masalah	19
3.4.2 Studi Literatur	19



3.4.3 Penelitian Pendahuluan	19
3.5 Metode Penelitian	20
3.5.1 Rancangan Penelitian	20
3.5.2 Pelaksanaan Penelitian	21
3.6 Parameter Pengamatan	24
3.7 Analisa Data	24
3.8 Pemilihan Perlakuan Terbaik	24
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	25
4.1 Rendemen Pektin	25
4.2 Kadar Air	28
4.3 Berat Ekuivalen	31
4.4 Derajat Esterifikasi (DE)	33
4.5 Karakterisasi Perlakuan Terbaik	36
4.6 Neraca Massa	38
4.7 Analisis Spektra FTIR Pektin Perlakuan Terbaik	39
V. KESIMPULAN DAN SARAN	43
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	45
LAMPIRAN	53

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Standar Mutu Pektin.....	7
Tabel 2.2	Sifat – Sifat Fisika dan Kimia Asam Sitrat.....	14
Tabel 2.3	Sifat – sifat umum Asam Sitrat.....	15
Tabel 3.1	Kombinasi Perlakuan.....	20
Tabel 4.1	Hasil Uji BNT Rendemen Faktor Konsentrasi Pelarut.....	25
Tabel 4.2	Hasil Uji BNT Rendemen Faktor Lama Ekstraksi.....	26
Tabel 4.3	Hasil Uji BNT Kadar Air Faktor Konsentrasi Pelarut.....	29
Tabel 4.4	Hasil Uji BNT Berat Ekuivalen Faktor Konsentrasi Pelarut.....	32
Tabel 4.5	Hasil Uji BNT Derajat Esterifikasi Faktor Konsentrasi Pelarut.....	34
Tabel 4.6	Hasil Uji BNT Derajat Esterifikasi Faktor Lama Ekstraksi.....	34
Tabel 4.7	Perbandingan Perlakuan Terbaik dengan Perlakuan Kontrol dan Standar Pektin IPPA	37
Tabel 4.8	Karakteristik Spektra Inframerah (IR) Pektin Perlakuan Terbaik.....	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Molekul Pektin	6
Gambar 3.1	Alur Pelaksanaan Penelitian.....	18
Gambar 3.2	Diagram Alir Pembuatan Bubuk Kulit Buah Kakao.....	21
Gambar 3.3	Diagram Alir Pembuatan Bubuk Pektin.....	23
Gambar 4.1	Rerata Rendemen Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi.....	26
Gambar 4.2	Rerata Kadar Air Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi.....	30
Gambar 4.3	Rerata Berat Ekuivalen Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi.....	32
Gambar 4.4	Rerata Derajat Esterifikasi Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi.....	35
Gambar 4.5	Struktur Kimia Pektin.....	39
Gambar 4.6	Spektra FTIR Pektin Murni dan Pektin Perlakuan Terbaik.....	40



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Prosedur Analisa.....	53
Lampiran 2.	Hasil Perhitungan ANOVA Rendemen.....	55
Lampiran 3.	Hasil perhitungan ANOVA Kadar Air.....	60
Lampiran 4.	Hasil perhitungan ANOVA Berat Ekuivalen.....	69
Lampiran 5.	Hasil perhitungan ANOVA Derajat Esterifikasi ..	74
Lampiran 6.	Pemilihan Perlakuan Terbaik sesuai standar mutu pektin <i>Internasional Pectin Producers Association</i> (IPPA).....	79
Lampiran 7.	Perhitungan Neraca Massa Produksi Pektin	80
Lampiran 8.	Proses Pembuatan Bubuk dan Pektin Kulit Buah Kakao.....	82
Lampiran 9.	Perhitungan Basis Kering (<i>dry basis</i>) Rendemen Pektin.....	84





BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Total produksi kakao Indonesia berdasar data Direktorat Jenderal Perkebunan tahun 2013 sebanyak 720.862 ton. Produksi biji kakao kering menghasilkan produk sampingan atau limbah diantaranya kulit buah kakao dan *pulp* (Kayaputri dkk, 2014). Kulit buah kakao (KBK) merupakan limbah utama dari pengolahan biji kakao yaitu mencapai 70% dari keseluruhan buah, mengandung air sekitar 85%, serat kasar 27%, dan protein 8% (Azizah dkk, 2014). Potensi kulit buah kakao pada tahun 2007 sebanyak 508,04 ton dan pada tahun 2008 sebanyak 545,88 ton. Kulit buah kakao yang begitu banyak bila tidak ditangani dengan baik akan menjadi masalah yang cukup serius bagi lingkungan (Murni dkk, 2012).

Pada kulit buah kakao terkandung pektin antara 6 - 30%, jumlahnya dipengaruhi oleh tingkat kematangan dan kesegaran buah kakao. Jika buah kakao masih mentah kandungan pektin pada kulitnya berkisar 25 - 30%, sedangkan untuk buah kakao yang sudah matang kandungan pektin pada kulitnya berkisar diantara 6 - 12% (Listyati, 2015). Pektin adalah senyawa polisakarida yang larut dalam air dan merupakan asam-asam pektinat yang mengandung gugus-gugus metoksil, fungsi utamanya sebagai bahan pengental dan pembentuk gel. Mutu pektin terlihat dari jumlah kandungan metoksilnya, bila kandungan metoksilnya 2,3 - 7,12% termasuk pektin metoksil rendah dan bila kandungan metoksilnya lebih dari 7,12% termasuk pektin metoksil tinggi (Susilowati dkk, 2013). Proses pembuatan pektin dari kulit buah kakao dapat dilakukan dengan cara ekstraksi. Tahapan proses pembuatan pektin secara umum meliputi persiapan bahan baku, ekstraksi, penggumpalan, pemurnian dan pengeringan (Listyati, 2015).

Proses ekstraksi pektin secara umum dapat dilakukan dengan metode refluks, akan tetapi kelemahan metode ini adalah membutuhkan jumlah pelarut yang banyak (Irawan, 2010). Proses ekstraksi secara konvensional dengan panas yang berlebihan dapat menyebabkan kerusakan pektin sehingga menurunkan kualitasnya. Selain itu panjangnya waktu yang diperlukan untuk ekstraksi menyebabkan energi yang diperlukan untuk pemanasan juga semakin tinggi. Ekstraksi dengan menggunakan *microwave* sebagai sumber energi dapat mengurangi kebutuhan energi yang digunakan dibandingkan dengan cara

konvensional, selain itu kemungkinan kerusakan senyawa pektin dapat dikurangi (Sudiyono 2012 dalam Megawati 2015). *Microwave Assisted Extraction* (MAE) merupakan metode ekstraksi *modern* dengan bantuan gelombang mikro yang dapat meningkatkan efektifitas dan efisiensi perusakan sel (Mandal *et al.*, 2007). Metode ini memiliki keuntungan yaitu waktu ekstraksi lebih cepat, lebih efisien, serta gelombang mikro yang terdapat di *microwave* dapat meningkatkan suhu pelarut pada bahan, yang dapat menyebabkan dinding sel pecah dan zat-zat yang terkandung di dalam sel keluar menuju pelarut, sehingga rendemen yang dihasilkan meningkat (Yulianti dkk, 2014).

Salah satu faktor penting dalam ekstraksi metode MAE adalah jenis pelarut. Pemilihan jenis pelarut merupakan hal mendasar untuk mendapatkan proses ekstraksi yang optimal. Pelarut dipilih berdasarkan pada kelarutan senyawa target, interaksi antara pelarut dengan matriks bahan serta kemampuan pelarut dalam menyerap energi gelombang mikro (Mandal *et al.*, 2007; Delazar *et al.*, 2012). Pektin yang dihasilkan dari ekstraksi menggunakan pelarut asam sitrat ditemukan lebih efisien (Margani, 2013). Pada ekstraksi pektin, faktor konsentrasi pelarut yang berkaitan erat dengan tingkat keasaman (pH) memberikan pengaruh penting terhadap rendemen pektin yang dihasilkan. Semakin tinggi pH dan lama ekstraksi, rendemen pektin yang dihasilkan semakin rendah (Erika, 2013). Energi gelombang mikro dari MAE dapat menambah daya ionisasi asam sehingga lebih banyak ion H^+ yang terlepas ke dalam larutan. Hal ini mengakibatkan pH ekstrak akan semakin menurun. Penurunan nilai pH ekstrak diduga akibat ionisasi asam dengan semakin lama waktu ekstraksi sehingga membuat ion-ion tersebut bebas bergerak dalam larutan (Putri dan Nisa, 2015). Kandungan ion hidrogen berpengaruh karena dapat mensubstitusi kalsium dan magnesium dari molekul protopektin sehingga menyebabkan protopektin terhidrolisis menghasilkan pektin yang larut dalam air (Prasetyowati dkk, 2009). Dengan demikian, perlu dilakukan penelitian mengenai pengaruh perbedaan konsentrasi pelarut asam sitrat dan lama waktu pada ekstraksi pektin dari kulit buah kakao menggunakan metode MAE.

1.2. Rumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh kombinasi konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi pektin kulit buah kakao terhadap kualitas (rendemen, kadar air, berat

ekuivalen, dan derajat esterifikasi) yang dihasilkan dengan menggunakan metode *microwave assisted extraction* (MAE) ?

2. Bagaimana kombinasi konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi kulit buah kakao yang menghasilkan kualitas pektin terbaik ?

1.3. Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pengaruh kombinasi konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi pektin kulit buah kakao terhadap kualitas (rendemen, kadar air, berat ekuivalen, dan derajat esterifikasi) yang dihasilkan dengan menggunakan metode *microwave assisted extraction* (MAE).
2. Mengetahui kombinasi konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi kulit buah kakao yang menghasilkan kualitas pektin terbaik.

1.4. Manfaat Penelitian

1. Mengetahui pengaruh kombinasi konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi pektin kulit buah kakao terhadap kualitas (rendemen, kadar air, berat ekuivalen, dan derajat esterifikasi) yang dihasilkan dengan menggunakan metode *microwave assisted extraction* (MAE).
2. Memberikan informasi tentang kombinasi konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi kulit buah kakao yang menghasilkan kualitas pektin terbaik.
3. Meningkatkan nilai ekonomi kulit buah kakao menjadi zat pengetal pektin.
4. Memaksimalkan potensi biomassa yang ada di Indonesia.
5. Mengurangi keberadaan limbah organik kulit buah kakao.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kulit Buah Kakao

Kakao (*Theobroma cacao* L.) merupakan salah satu komoditas perkebunan yang memiliki prospek cerah karena harganya relatif tinggi, mudah dipasarkan serta mempunyai nilai ekonomi sebagai penghasil devisa negara. Tanaman kakao dapat tumbuh di sebagian besar wilayah Indonesia terutama Pulau Sulawesi, Pulau Jawa dan Pulau Sumatera (Kayaputri, 2014). Kakao merupakan satu-satunya dari 22 jenis marga *Theobroma*, suku *Sterculiaceae*, yang diusahakan secara komersial. Menurut Karmawati (2010) sistematika (taksonomi) tanaman ini sebagai berikut:

Divisi : Spermatophyta

Anak divisi : Angiospermae

Kelas : Dicotyledoneae

Anak kelas : Dialypetalae

Bangsa : Malvales

Suku : Sterculiaceae

Marga : *Theobroma*

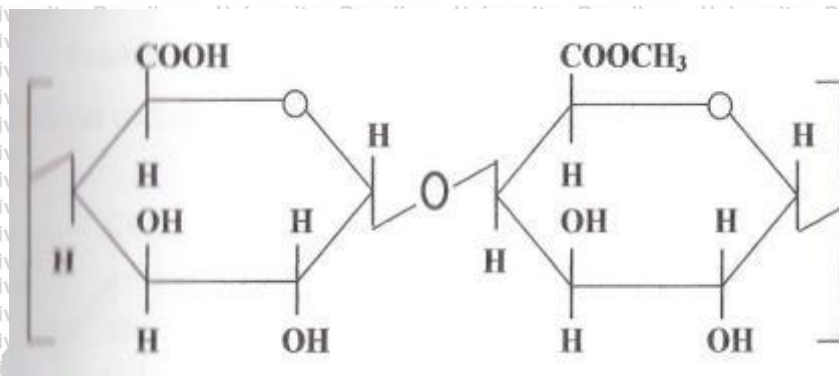
Jenis : *Theobroma cacao* L.

Kulit buah coklat merupakan salah satu sumber pektin. Kandungan pektin yang terdapat dalam kulit buah coklat sekitar 6 – 12 % pektin tiap-tiap berat kering. Pemanfaatan tanaman coklat selama ini masih terbatas yaitu pada bijinya, sedangkan bagian lainnya seperti kulit buah dan pulp belum banyak dimanfaatkan (Susilowati, 2013). Komposisi kimia kulit buah kakao yaitu Air 12,98%, Total N 32,52%, Protein 9,65%, Lemak 0,15%, Serat kasar 33,9% dan Abu 10,8% (BBPPTP Ambon, 2014).

2.2 Pektin

Pektin merupakan grup polisakarida yang terjadi di dalam dinding sel dan lapisan intraseluler pada semua tanaman. Diekstrak dengan air panas, larutan asam yang encer atau larutan ammonium oksalat. Pektin diendapkan dari larutan encer dengan alkohol. Secara komersil digunakan untuk pembuatan gel yang terbaik. Pektin adalah polimer dari asam galakturonat dengan sebagian gugus karboksilnya teresterifikasi. Ikatan yang terdapat di dalam polimer pektin merupakan ikatan α -1,4 glikosida. Poligalakturonat tersebut merupakan rantai

yang panjang dan pada beberapa bagian asam galakturonat mengalami metilasi dengan gugus metil. Gula netral yang berkaitan dengan pektin seperti rhamosa termasuk arabinosa, galaktosa dan xylosa. Dimana sebagai rantai samping pendek yang terpecah dan memisahkan diri. Pektin adalah senyawa polimer yang dapat mengikat air, membentuk gel atau mengentalkan cairan. Sifat inilah yang dapat dimanfaatkan sehingga selain untuk *jelly*, pektin juga dipakai dalam industri daging dan produk pangan lainnya yang membutuhkan pengikat air (Sulinoho dkk, 2012). Gambar struktur molekul pektin dapat dilihat pada Gambar 2.1 berikut ini.



Gambar 2.1. Struktur Molekul Pektin

Sumber: Sulino dkk, 2012

Selain dalam industri makanan pektin dapat digunakan dalam industri kosmetik dan farmasi, seperti dalam pembuatan krim, sabun, minyak rambut dan pasta. Mutu pektin terlihat dari jumlah kandungan metoksilnya, bila kandungan metoksilnya 2,3 sampai 7,12% termasuk pektin metoksil rendah dan bila kandungan metoksilnya lebih dari 7,12% termasuk pektin metoksil tinggi. Karena kandungan metoksil pada pektin ini akan mudah menjadi bentuk *jelly*, merupakan sifat penting dari pektin. Penggunaan pektin dalam industri pangan ditentukan oleh kadar metoksil dari pektin tersebut, pektin dengan kadar metoksil tinggi biasanya digunakan untuk *jam*, *jelly*, pembuatan kembang gula berkualitas tinggi, pengentalan untuk minuman, emulsi *flavor*. Pektin dengan kadar metoksil rendah biasanya digunakan *jam* dan *jelly* berkalori rendah untuk orang – orang yang menghindari gula, digunakan juga untuk *puding* dan gel buah – buahan dalam es krim (Susilowati dkk, 2013). Untuk mengetahui standar mutu pektin dapat dilihat pada Tabel 2.1 berikut.

Table 2.1 Standar Mutu Pektin Berdasarkan Standar Mutu *International Pectin Producers Association*.

Faktor Mutu	Kandungan
Kekuatan gel, grade min	150
Kandungan metoksil:	
- Pektin metoksil tinggi, %	>7,12
- Pektin metoksil rendah, %	2,5-7,12
Kadar asam galakturonat, %min	35
Kadar air, %maks	12
Kadar abu, %maks	10
Derajat esterifikasi untuk	
- Pektin ester tinggi, %min	50
- Pektin ester rendah, %maks	50
Bllangan asetil, %	0,15-0,45
Berat ekuivalen	600-800 mg

Sumber: Tarigan.dkk, 2012

Senyawa pektin adalah asam pektat, asam pektinat dan protopektin (Tarigan, 2012):

a. Asam Pektat

Asam pektat adalah senyawa asam galakturonat yang bersifat koloid dan pada dasarnya bebas dari kandungan metil ester.

b. Asam Pektinat

Asam pektinat adalah asam poligalakturonat yang bersifat koloid dan mengandung sejumlah metil ester. Pektin merupakan asam pektinat dengan kandungan metil ester dan derajat esterifikasi yang berbeda-beda.

c. Protopektin

Protopektin adalah substansi pektat yang tidak larut dalam air, terdapat dalam tanaman, jika dipisahkan secara hidrolisis akan menghasilkan asam pektinat.

Mekanisme pembentukan pektin (asam pektinat) dari protopektin adalah sebagai berikut. Pektin dalam jaringan tanaman terdapat sebagai protopektin yang tidak larut dalam air (*insoluble*) karena berada sebagai garam kalsium dan magnesium. Oleh karena itu, dilakukan hidrolisis protopektin dalam air yang diasamkan untuk mengubah protopektin menjadi pektin yang bersifat larut dalam air, dimana ion H^+ pada air akan menggantikan ion kalsium dan ion magnesium pada molekul protopektin. Kandungan ion hidrogen yang lebih banyak

menyebabkan laju hidrolisis protopektin semakin cepat karena akan menambah seringnya tabrakan antar molekul – molekul yang berarti kemungkinan tabrakan

yang berhasil meningkat sehingga pektin yang diperoleh akan bertambah (Sulinoho dkk, 2012).

Menurut Kementerian Perindustrian (2015) Harga pektin tergolong tinggi, tergantung dari jenis bahan yang digunakan. Harga pektin dari 100 kg kulit kakao senilai 86,55 USD atau sekitar 900 ribuan sedangkan pektin dari kulit pisang 100 kg senilai 15,15 USD atau sekitar 170 ribuan. Kebutuhan pektin di Indonesia tergolong tinggi dan selama ini Indonesia masih mengimpor pektin sebagai bahan baku industri sebab industri pembuatan pektin di Indonesia masih belum berkembang padahal bahan baku melimpah ruah, apalagi Indonesia merupakan salah satu negara penghasil kakao terbesar di dunia.

2.3 Ekstraksi

Ekstraksi adalah kegiatan penarikan kandungan kimia yang dapat larut sehingga terpisah dari bahan yang tidak dapat larut dengan menggunakan pelarut cair. Proses ekstraksi secara umum dapat dilakukan dengan cara maserasi, perkolasi, refluks, ekstraksi dengan alat soxhlet, digesti, dan infusa. Namun, proses ekstraksi tersebut membutuhkan waktu lama (Yulianti dkk, 2014).

Menurut Sulihono (2012) Ekstraksi adalah suatu proses pemisahan dari bahan padat maupun cair dengan bantuan pelarut. Pelarut yang digunakan harus dapat mengekstrak substansi yang diinginkan tanpa melarutkan material yang lainnya. Ekstraksi padat cair atau *leaching* adalah transfer difusi komponen terlarut dari padatan inert dalam pelarutnya. Proses ini merupakan proses bersifat fisik, karena komponen terlarut kemudian dikembalikan lagi ke dalam semula tanpa mengalami perubahan kimiawi. Ekstraksi dari bahan padat dapat dilakukan jika bahan yang diinginkan dapat larut dalam solven pengestraksi. Faktor – faktor yang mempengaruhi laju ekstraksi (Sulihono, 2012):

- a. Tipe persiapan sampel;
- b. Waktu ekstraksi;
- c. Kuantitas pelarut;
- d. Suhu pelarut; dan
- e. Tipe pelarut.

Ekstraksi pektin dari buah juga dipengaruhi oleh faktor-faktor yang mempengaruhi ekstraksi. Faktor-faktor tersebut adalah ukuran partikel dan pelarut. Semakin kecil ukuran partikel berarti semakin besar luas permukaan kontak antara padatan dan pelarut selain itu semakin pendek jarak difusi *solute*

sehingga, kecepatan ekstraksi lebih besar (Fellows, 2002). Semakin banyak volume *solvent*, maka semakin besar larutan yang akan diekstrak sehingga semakin banyak senyawa yang dapat keluar dari dinding sel yang akan diekstrak. Akan tetapi suatu pelarut memiliki kemampuan terbatas dalam menarik senyawa dari suatu bahan. Sehingga setelah dicapai kondisi maksimum maka *solvent* tidak mampu lagi menyerap senyawa dari bahan yang diekstrak (Komayahartati, 2012).

Nurhikmat (2003) menyatakan bahwa pemisahan pektin dari jaringan tanaman dapat dilakukan dengan cara ekstraksi. Pektin dapat larut dalam beberapa macam pelarut seperti air, beberapa senyawa organik, senyawa alkalis dan asam. Dalam ekstraksi pektin terjadi perubahan senyawa pektin yang disebabkan oleh proses hidrolisis protopektin. Proses tersebut menyebabkan protopektin berubah menjadi pektinat (pektin) dengan adanya pemanasan dalam asam pada suhu dan lama ekstraksi tertentu. Ekstraksi dengan pelarut dapat dilakukan dengan cara dingin dan cara panas. Ekstraksi dengan menggunakan metode *microwave assisted extraction* merupakan ekstraksi yang dilakukan dengan bantuan panas yang di hamparkan secara menyeluruh. Pada MAE proses pemanasan terjadi dengan target spesifik dan dengan cara spesifik sehingga tidak ada panas yang hilang ke lingkungan (Sumantri dkk, 2008).

2.4 Microwave Assisted Extraction (MAE)

MAE (*Microwave Assisted Extraction*) merupakan teknik untuk mengekstraksi bahan-bahan terlarut di dalam bahan tanaman dengan bantuan energi gelombang mikro. Teknologi tersebut cocok bagi pengambilan senyawa yang bersifat *thermolabil* karena memiliki kontrol terhadap temperatur yang lebih baik dibandingkan proses pemanasan konvensional. Selain kontrol suhu yang lebih baik, MAE juga memiliki beberapa kelebihan lain, diantaranya adalah waktu ekstraksi yang lebih singkat, konsumsi energi dan *solvent* yang lebih sedikit, *yield* yang lebih tinggi, akurasi dan presisi yang lebih tinggi, adanya proses pengadukan sehingga meningkatkan fenomena transfer massa, dan *setting* peralatan yang menggabungkan fitur soklet dan kelebihan dari *mikrowave* (Kurniasari, 2008).

MAE adalah proses ekstraksi yang memanfaatkan energi yang ditimbulkan oleh gelombang mikro dengan frekuensi 0.30-300 GHz dalam bentuk radiasi non-ionisasi elektromagnetik. Keuntungan MAE yakni aplikasinya yang

luas dalam mengekstrak berbagai senyawa termasuk senyawa yang labil terhadap panas. Selain itu, laju ekstraksi yang lebih tinggi, konsumsi pelarut yang lebih rendah, dan pengurangan waktu ekstraksi yang signifikan dibanding ekstraksi konvensional (Azmi, 2015). Metode ini memiliki keuntungan yaitu waktu ekstraksi lebih cepat, lebih efisien, serta gelombang mikro yang terdapat di *microwave* dapat meningkatkan suhu pelarut pada bahan, yang dapat menyebabkan dinding sel pecah dan zat-zat yang terkandung di dalam sel keluar menuju pelarut, sehingga rendemen yang dihasilkan meningkat (Yulianti dkk, 2014).

MAE merupakan teknik ekstraksi baru dan ramah lingkungan yang bisa menawarkan proses produksi berulang dalam waktu yang singkat, menyederhanakan manipulasi, mengurangi konsumsi pelarut, dan menurunkan input energi tanpa mengurangi hasil ekstraksi dari spesi target. Beberapa keuntungan tersebut membuat MAE digunakan sebagai sebuah alternatif untuk mengambil komponen bioaktif dari limbah bahan pangan (Thirugnanasambandham, 2015). MAE adalah salah satu teknologi persiapan sampel yang menggunakan energi *microwave* untuk memanaskan dan mengekstrak bahan pada sampel di dalam pelarut. Energi *microwave* adalah sebuah tipe energi radiasi non-ionisasi yang disebabkan oleh migrasi ionik dan rotasi dipol. Metode ini juga merupakan gelombang frekuensi tinggi yang dapat menghasilkan energi dengan cepat dan meningkatkan efisiensi ekstraksi. Radiasi *microwave* menciptakan polarisasi molekul secara instan. Molekul dipol dari sampel dan pelarut menciptakan perpindahan polaritas semilyar kali per detik secara berulang, yang membuat getaran pada ikatan kimia, kontak dan reaksi dari bagian aktif molekul (Yao *et al.*, 2016).

2.5 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Ekstraksi Metode MAE

Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi ekstraksi dengan metode MAE antara lain jenis pelarut, volume pelarut, waktu ekstraksi, daya *microwave*, karakteristik matrik bahan, dan suhu ekstraksi.

1. Jenis Pelarut

Pemilihan jenis pelarut merupakan hal mendasar untuk mendapatkan proses ekstraksi yang optimal. Pelarut dipilih berdasarkan pada kelarutan senyawa target, interaksi antara pelarut dengan matriks bahan serta

kemampuan pelarut dalam menyerap energi gelombang mikro (Mandal *et al.*, 2007; Delazar *et al.*, 2012).

2. Volume Pelarut

Volume pelarut merupakan faktor kritis dalam ekstraksi. Prinsipnya adalah volume pelarut harus mencukupi untuk melarutkan senyawa target dan memanaskan sel atau mencukupi untuk merendam bahan yang diekstrak secara keseluruhan. Volume pelarut yang lebih banyak dapat meningkatkan perolehan ekstrak dalam ekstraksi konvensional, namun demikian dalam ekstraksi berbantu gelompa mikro, volume pelarut yang lebih banyak dapat menghasilkan rendemen yang rendah (Mandal *et al.*, 2007). Hal tersebut terjadi akibat semakin banyak *impurities* yang ikut larut dan waktu yang digunakan untuk pencucian pelarut semakin lama, sehingga menyebabkan lebih sedikitnya kadar senyawa yang diekstrak. Penggunaan pelarut yang terlalu banyak juga tidak efektif dan efisien karena jumlah pelarut yang diperlukan tergantung pada jumlah *solute* yang terdapat pada larutan (Maulida dan Zulkarnaen, 2010).

3. Waktu Ekstraksi

Secara umum dengan semakin meningkatnya waktu ekstraksi, maka jumlah analit terekstrak akan semakin tinggi dikarenakan kesempatan untuk bersentuhan antara bahan dengan pelarut makin besar sehingga hasilnya akan bertambah. Namun bila waktu yang dibutuhkan terlalu lama maka secara ekonomis proses ekstraksi tersebut berlangsung dengan tidak efisien. Waktu ekstraksi dapat dipengaruhi oleh bahan yang diekstrak dan jenis pelarut yang digunakan (Mandal *et al.*, 2007).

4. Daya Microwave

Daya dipilih secara tepat untuk menghindari suhu degeneratif senyawa target. Daya gelombang mikro dan waktu ekstraksi merupakan dua faktor yang saling mempengaruhi. Kombinasi daya rendah dan waktu ekstraksi yang panjang merupakan pilihan yang baik untuk menghindari terjadinya degradasi termal senyawa target (Mandal *et al.*, 2007).

5. Suhu ekstraksi

Ekstraksi dengan metode MAE perlu memperhatikan derajat suhu yang erat kaitannya dengan daya *microwave* (Mandal *et al.*, 2007). Secara teoritis, energi panas ini mempengaruhi laju reaksi. Semakin banyak energi radiasi yang diserap, semakin besar energi panas yang diterima oleh bahan dan semakin tinggi suhunya, sehingga laju reaksi semakin cepat dan produk yang terbentuk semakin banyak (Widiastuti, 2015). Suhu tinggi meningkatkan pengeluaran (*desorption*) senyawa dari bagian aktif (*active sites*) karena merusakkan sel bahan juga meningkat (Jain *et al.*, 2009). Sebaliknya, suhu tinggi yang berlebihan dapat berdampak pada degradasi senyawa target secara termal (Calinescu *et al.*, 2001).

6. Ukuran partikel bahan

Ukuran partikel bahan akan mempengaruhi efektivitas ekstraksi dengan MAE. Ukuran partikel yang digunakan berkisar antara 100µm sampai 2 mm. Bubuk halus mempermudah kontak matriks bahan dengan pelarut akibat luas permukaan yang besar dan jarak tempuh bahan dengan pelarut yang pendek (Mandal *et al.*, 2007).

2.6 Asam Sitrat

Asam sitrat merupakan suatu senyawa organik, yang banyak ditemukan pada daun dan buah tumbuhan yang mempunyai rasa asam. Senyawa ini merupakan bahan pengawet alami yang baik, selain dipakai sebagai penambahan rasa masam pada makanan juga dapat digunakan untuk minuman ringan. Dalam biokimia, asam sitrat dikenal sebagai senyawa antara yang penting dalam metabolisme makhluk hidup, sehingga ditemukan pada hampir semua makhluk hidup. Zat ini juga dapat digunakan sebagai zat pembersih yang ramah lingkungan dan sebagai antioksidan. Asam sitrat terdapat pada berbagai jenis buah dan sayuran, namun ditemukan pada konsentrasi tinggi, yang dapat mencapai 8% bobot kering. Rumus kimia asam sitrat adalah $C_6H_8O_7$. Struktur asam ini tercermin pada nama IUPAC nya asam 2-hidroksi-1,2,3-propanatrikarsilat (Febrianty dkk 2007 dalam Surest 2013). Sifat-sifat fisika dan kimia asam sitrat tersaji dalam Tabel 2.2 berikut.

Tabel 2.2 Sifat – Sifat Fisika dan Kimia Asam Sitrat

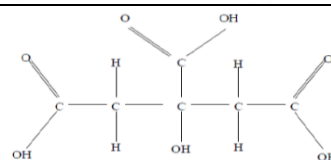
Sifat Fisika	Sifat Kimia
Berat molekul : 192 gr/mol	Kontak langsung (paparan) terhadap Asam Sitrat kering atau larutan dapat menyebabkan iritasi kulit dan mata.
Spesific gravity : 1,54 (20°C)	Mampu mengikat ion-ion logam sehingga dapat digunakan sebagai pengawet dan penghilang kesadahan dalam air.
Titik lebur : 153°C	Keasaman Asam Sitrat didapatkan dari tiga gugus karboksil –COOH yang dapat melepas proton dalam larutan.
Titik didih : 175°C	Asam sitrat dapat berupa kristal anhidrat yang bebas air atau berupa kristal monohidrat yang mengandung satu molekul air untuk setiap molekulnya.
Kelarutan dalam air : 207,7 gr/100 ml (25°C)	Bentuk anhidrat Asam Sitrat mengkristal dalam air panas, sedangkan bentuk monohidrat didapatkan dari kristalisasi Asam Sitrat dalam air dingin.
Pada titik didihnya asam sitrat terurai (terdekomposisi)	Bentuk monohidrat Asam Sitrat dapat diubah menjadi bentuk anhidrat dengan pemanasan pada suhu 70-75°C.
Berbentuk kristal berwarna putih, tidak berbau, dan memiliki rasa asam	Jika dipanaskan di atas suhu 175°C akan terurai (terdekomposisi) dengan melepaskan karbon dioksida (CO ₂) dan air (H ₂ O).

Sumber: Surest, 2013

Surest (2013) menyatakan bahwa penggunaan asam sitrat ke dalam makanan cenderung aman karena mudah dimetabolisme dan dikeluarkan oleh tubuh. Asam sitrat termasuk salah satu produk andalan yang di ekspor Indonesia ke berbagai negara. Termasuk negara-negara maju seperti Amerika Serikat, Jepang, Inggris, dan lain-lain. Kebutuhan dunia akan asam sitrat terus meningkat dari tahun ke tahun dan produksi asam sitrat setiap tahunnya meningkat sebesar 2-3%. Sifat-sifat umum asam sitrat dapat dilihat pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Sifat – sifat umum Asam Sitrat

Rumus Bangun



Rumus Kimia

C₆H₈O₇, atau CH₂(COOH)•COH(COOH)•CH₂(COOH)

Berat Molekul

192,13

Nama Lain

asam2-hidroksi-1,2,3-propanatrikarboksilat

Sumber: Surest, 2013

2.7 Penelitian Terdahulu

Penelitian yang dilakukan oleh Susilowati dkk (2013) mengenai ekstraksi pektin dari kulit buah coklat dengan pelarut asam sitrat menggunakan metode ekstraksi refluks pada pH 3 didapatkan hasil kadar metoksil sebesar 42,68%. Dengan perbandingan bahan dan pelarut pada 1:18 selama waktu 150 menit. Penelitian terbaru oleh Megawati dan Ulinuha (2015) mengenai ekstraksi pektin kulit buah naga (*dragon fruit*) dengan metode *Microwave Assisted Extraction* (MAE) dengan variasi berat bahan (10, 15, dan 20 gram) dan waktu ekstraksi (15, 20, dan 25 menit) pada daya 600 W, didapatkan *yield* pektin kulit buah naga dengan metode MAE lebih besar dibandingkan metode konvensional. *Yield* pektin terbesar (72%) dihasilkan pada variasi berat 10 gram. Ristianingsih (2014) juga meneliti tentang pengaruh konsentrasi HCl dan pH pada ekstraksi pektin dari albedo durian dengan waktu ekstraksi 60 menit pada suhu ekstraksi 90°C dan massa albedo 20 gram. Variasi perubah yang digunakan adalah konsentrasi pelarut HCl (0,2; 0,25; 0,3 dan 0,35N) dan variasi PH (1,2; 2; 2,5 dan 3). Kadar pektin yang didapatkan berkisar antara 3,09g - 17,91g. Kadar metoksil yang dihasilkan sebesar 2,43% - 3,13%, dan kadar galakturonat yang dihasilkan sebesar 67,65% - 82,02%.

Berdasarkan ketiga penelitian di atas dapat dilakukan sebuah pengembangan kajian yaitu pada konsentrasi pelarut asam sitrat dan lama ekstraksi. Pada penelitian ini konsentrasi pelarut asam sitrat terdiri atas 3 level antara lain (0,05; 0,5; dan 0,95 molar) sedangkan lama ekstraksi yaitu 5, 10, 15, dan 20 menit. Penelitian (Maulidiyah dkk, 2014) mengenai isolasi pektin yang menggunakan metode refluks didapatkan rendemen pektin kulit buah kakao sebesar 0,84%, dengan dikembangkannya metode ekstraksi menggunakan *microwave assisted extraction* diharapkan dapat meningkatkan hasil rendemen pektin yang diekstrak dari kulit buah kakao.

2.8 Hipotesis

Diduga perbedaan konsentrasi pelarut asam sitrat dan lama ekstraksi dengan metode *Microwave Assisted Extraction* (MAE) pada ekstraksi pektin kulit buah kakao berpengaruh nyata terhadap rendemen dan kualitasnya (kadar air, berat ekuivalen, dan derajat esterifikasi).

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Teknologi Agrokimia dan Laboratorium Bioindustri Jurusan Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Brawijaya. Penelitian ini dilakukan selama bulan Januari 2017 hingga Mei 2017.

3.2 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit buah kakao yang diambil dari kebun kakao di Desa Kandangan, Kecamatan Srengat, Kabupaten Blitar. Kulit yang dipilih adalah varietas buah kakao dengan tingkat kematangan sedang, bebas dari kerusakan, dan berwarna kuning tua.

Bahan kimia yang digunakan diantaranya adalah asam sitrat teknis, *aquades*, ethanol teknis 96%, *phenol red*, NaOH 0,1 M (PA), HCl 0,5 M (PA), NaOH 0,5 (PA), *phenolphthalein* (PP) dan NaCl teknis. Alat yang digunakan untuk ekstraksi pektin adalah ayakan 40 mesh, blender "Philips", neraca analitik, *microwave* ("Electrolux", 2450 MHz, max 800 Watt), oven ("Mettler U.30"), toples, kain saring, *aluminium foil*, dan peralatan *glassware*.

Alat yang digunakan untuk analisis hasil yaitu peralatan *glassware*, pipet tetes, pipet ukur ("Pyrex"), spatula, buret titrasi, dan oven ("Mettler U.30").

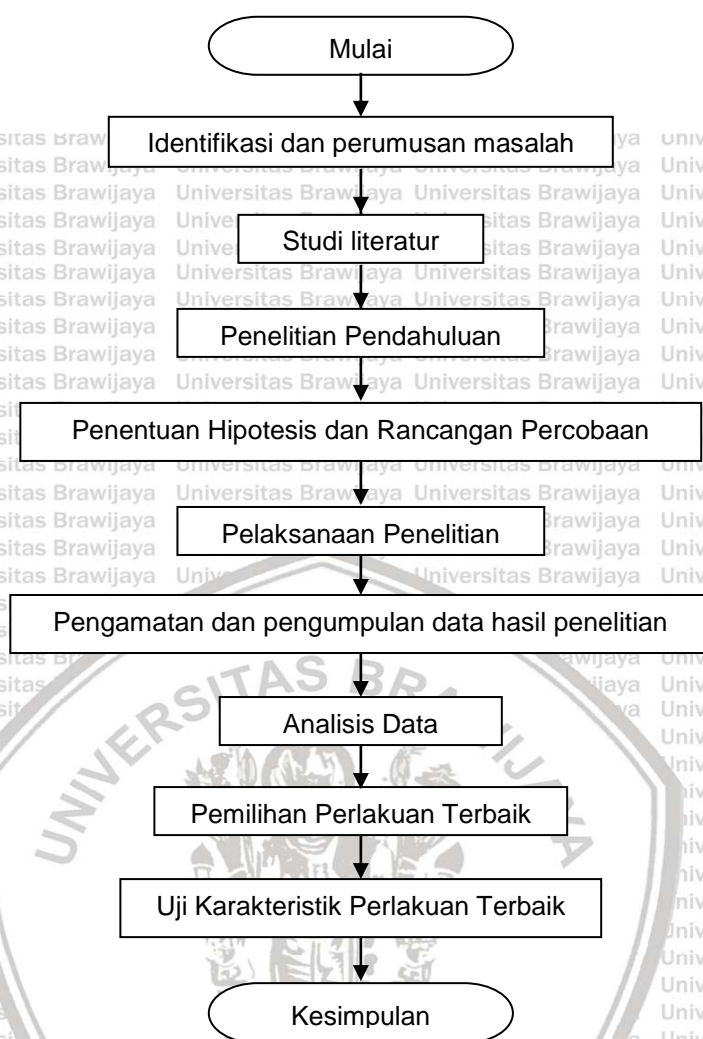
3.3 Batasan Masalah

Batasan masalah yang akan digunakan dalam penelitian ini diantaranya:

1. Bahan yang digunakan adalah kulit buah kakao yang diambil dari sebuah kebun kakao di Desa Kandangan, Kecamatan Srengat, Kabupaten Blitar dengan tingkat kematangan sedang, bebas dari kerusakan, dan berwarna kuning tua.
2. Hasil ekstraksi berupa pektin kasar (*crude pectin*).

3.4 Alur Penelitian

Alur penelitian adalah urutan langkah dalam pengerjaan penelitian yang terdiri atas tahap – tahap yang saling berkaitan. Alur penelitian tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.1



Gambar 3.1 Alur Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Identifikasi dan Perumusan Masalah

Kulit buah kakao (KBK) merupakan limbah utama dari pengolahan biji kakao yaitu mencapai 70% dari keseluruhan buah, mengandung air sekitar 85%, serat kasar 27%, dan protein 8% (Azizah dkk, 2014). Pemanfaatan kulit buah kakao di Indonesia masih terbatas, kebanyakan hanya dimanfaatkan sebagai pakan ternak yang memiliki nilai ekonomi kurang tinggi padahal menurut Listyati (2015) pada kulit buah kakao terkandung pektin antara 6 - 30%, jumlahnya dipengaruhi oleh tingkat kematangan dan kesegaran buah kakao. Jika buah kakao masih mentah kandungan pektin pada kulitnya berkisar 25 - 30%, sedangkan untuk buah kakao yang sudah matang kandungan pektin pada kulitnya berkisar diantara 6 - 12%. Berdasarkan hal tersebut muncul gagasan

untuk memanfaatkan kulit buah kakao sebagai bahan baku pembuatan pektin (dalam bentuk tepung) dengan menggunakan metode terbaru yaitu *Microwave Assited Extraction* (MAE). Alasan pemilihan metode MAE karena waktu yang dibutuhkan dalam proses ekstraksi singkat dan energi yang dibutuhkan lebih hemat dibanding dengan ekstraksi secara konvensional.

3.4.2 Studi Literatur

Studi literatur dilaksanakan untuk mengetahui informasi tambahan dan landasan teori yang dapat diperoleh dari buku, jurnal ilmiah, penelitian terdahulu, dan majalah mengenai ekstraksi pektin dan metode MAE. Pengutipan literatur diharapkan dapat mendukung dalam penelitian seperti pada pembuatan latar belakang, studi pustaka mengenai pektin dan ekstraksi metode MAE. Selain itu, studi literatur juga dapat digunakan sebagai perbandingan dan penunjang dalam analisa hasil penelitian, analisa data, dan pemilihan perlakuan terbaik.

3.4.3 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mengetahui pencapaian metode MAE untuk mengekstrak pektin dari kulit buah kakao. Dengan adanya penelitian pendahuluan dapat diketahui faktor apa saja yang berpengaruh terhadap hasil ekstraksi pektin kulit buah kakao sehingga dapat ditentukan level pada masing-masing faktor.

3.5 Metode Penelitian

3.5.1 Rancangan Penelitian

Pada penelitian ini digunakan Rancangan Acak Kelompok (RAK) pola faktorial dengan dua faktor. Faktor 1 adalah konsentrasi pelarut asam sitrat yang terdiri atas 3 level dan faktor 2 adalah lama ekstraksi yang terdiri dari 4 level. Pengulangan dilakukan sebanyak 3 kali sehingga diperoleh 36 kali satuan percobaan. Faktor yang menjadi variabel adalah sebagai berikut:

a. Konsentrasi pelarut, yaitu:

- M_1 = 0,05 molar
- M_2 = 0,5 molar
- M_3 = 0,95 molar

b. Lama ekstraksi, yaitu:

- T_1 = 5 menit

- T_2 = 10 menit
- T_3 = 15 menit
- T_4 = 20 menit

Dari kedua faktor diatas diperoleh kombinasi perlakuan yang ditunjukkan oleh

Tabel 3.1

Tabel 3.1 Kombinasi Perlakuan

	T_1	T_2	T_3	T_4
M_1	M_1T_1	M_1T_2	M_1T_3	M_1T_4
M_2	M_2T_1	M_2T_2	M_2T_3	M_2T_4
M_3	M_3T_1	M_3T_2	M_3T_3	M_3T_4

M_1T_1 = 0,05 molar; 5 menit

M_1T_2 = 0,05 molar; 10 menit

M_1T_3 = 0,05 molar; 15 menit

M_1T_4 = 0,05 molar; 20 menit

M_2T_1 = 0,5 molar; 5 menit

M_2T_2 = 0,5 molar; 10 menit

M_2T_3 = 0,5 molar; 15 menit

M_2T_4 = 0,5 molar; 20 menit

M_3T_1 = 0,95 molar; 5 menit

M_3T_2 = 0,95 molar; 10 menit

M_3T_3 = 0,95 molar; 15 menit

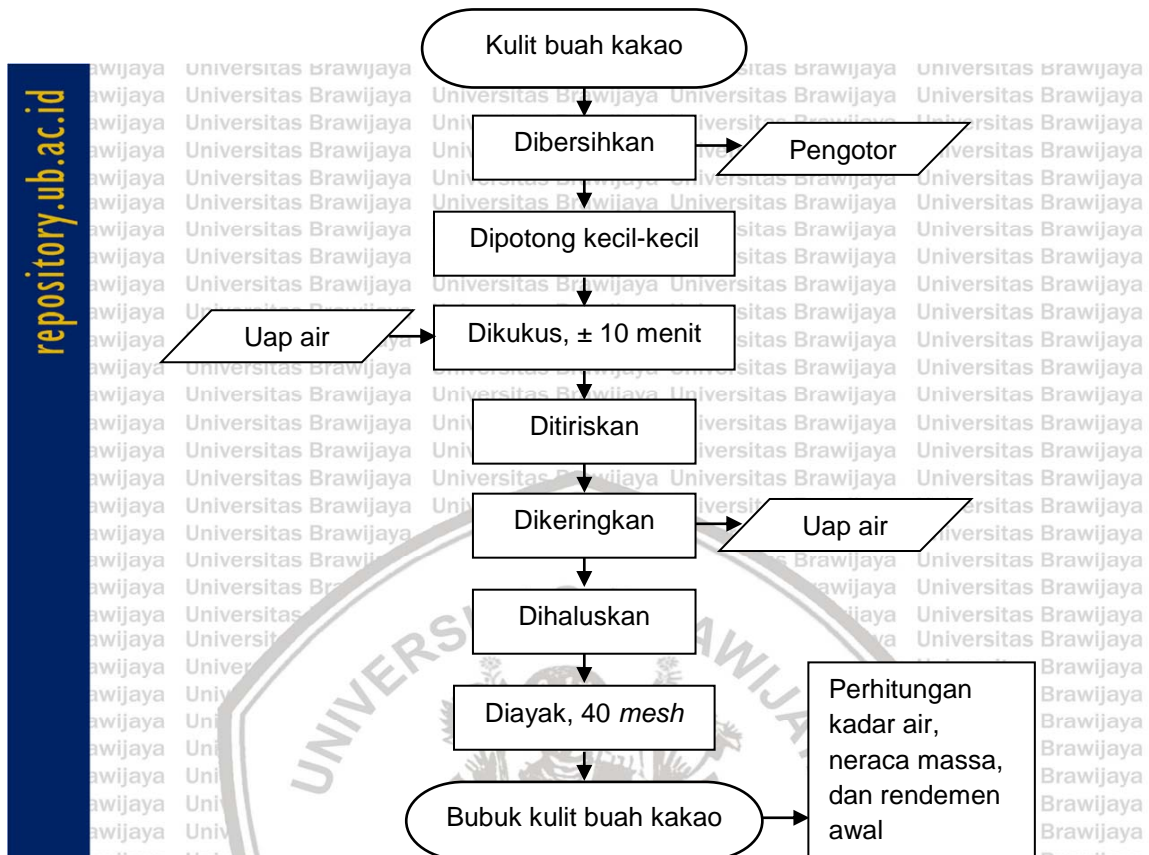
M_3T_4 = 0,95 molar; 20 menit

3.5.2 Pelaksanaan Penelitian

Pembuatan bubuk kulit buah kakao:

1. Kulit buah kakao disortasi dan dibersihkan dari pengotor yang menempel.
2. Diiris tipis – tipis setebal ± 2 mm dan dikukus selama 10 menit untuk melunakkan jaringan sel kulit buah kakao, kemudian ditiriskan untuk mengurangi kadar air selama 15 menit.
3. Dimasukkan dalam loyang dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 55-60°C selama 22-23 jam.
4. Kulit kering dihancurkan hingga halus dan diayak menggunakan ayakan 40 mesh, kemudian dihitung kadar air lalu disimpan dalam toples dan siap

diekstraksi. Diagram alir pembuatan bubuk kulit buah kakao dapat dilihat pada Gambar 3.2



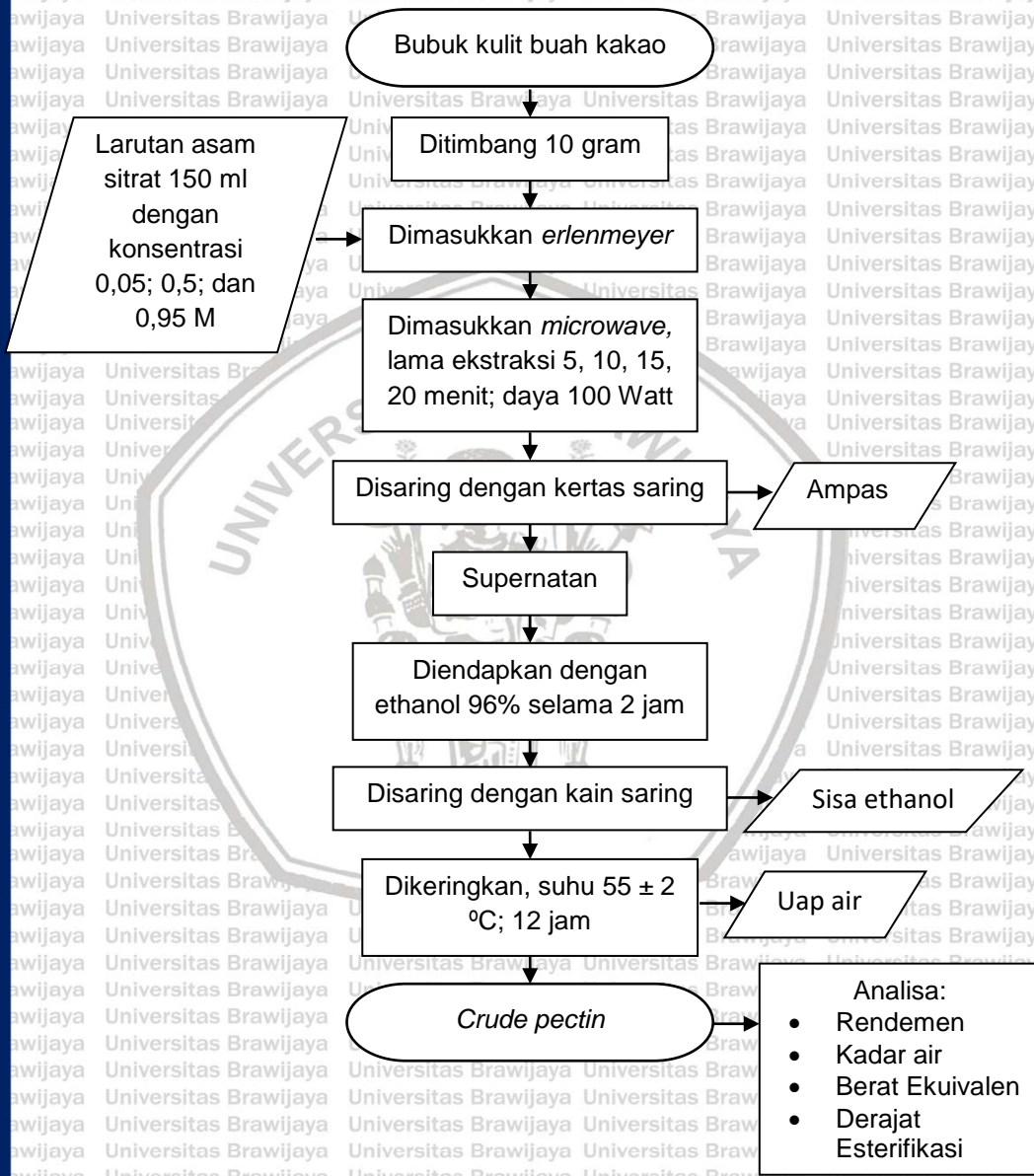
Gambar 3.2 Diagram alir pembuatan bubuk kulit buah kakao

Ekstraksi Pektin dengan Metode MAE (Huang, dkk., 2010):

1. Bubuk kulit buah kakao ditimbang sebanyak 5 gram, dimasukkan kedalam *erlenmeyer* kemudian ditambahkan larutan asam sitrat dengan rancangan konsentrasi sebesar (0,05; 0,5; dan 0,95 M) sebanyak 150 ml.
2. Kemudian *erlenmeyer* dimasukan dalam *microwave* yang dayanya diatur sebesar 100 watt dan lama ekstraksi diatur sesuai rancangan percobaan (5, 10, 15, dan 20 menit).
3. Setelah diekstraksi, supernatan disaring dengan *vacum filter* agar memperoleh filtrat bebas ampas.
4. Supernatan kemudian diendapkan menggunakan ethanol 96% dengan jumlah volume yang sama dengan supernatan (Minkov, dkk., 1996). Pengendapan dilakukan selama 2 jam.
5. Pektin terkoagulasi disaring menggunakan kertas saring.

6. Pektin basah disaring dengan kertas saring kemudian dikeringkan di oven pada suhu 55 ± 2 °C selama 12 jam lalu dihaluskan.

7. Bubuk pektin disimpan di dalam wadah gelap untuk selanjutnya dilakukan analisa. Diagram alir pembuatan pektin kulit buah kakao dengan metode *Microwave Assisted Extraction* (MAE) dapat dilihat ada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Diagram Alir Pembuatan Pektin

3.6 Parameter Pengamatan

Parameter pengamatan untuk hasil ekstraksi pektin menggunakan metode *Microwave Assisted Extraction* (MAE), meliputi rendemen dengan metode perhitungan berat (Li *et al*, 2015), kadar air dengan metode pengeringan (Prasetyowati, 2009), berat ekuivalen menggunakan metode titrasi (Ismail *et al*, 2012), dan derajat esterifikasi menggunakan metode titrasi (Hosseini *et al*, 2015). Prosedur analisa terhadap parameter pengamatan dapat dilihat pada **Lampiran 1**.

3.7 Analisa Data

Data yang diperoleh selanjutnya dilakukan uji menggunakan analisis sidik ragam (ANOVA) menggunakan program IBM SPSS. Apabila hasil dari analisis sidik ragam diperoleh perbedaan yang nyata antar perlakuan, maka dilakukan uji DMRT. Uji BNT (Beda Nyata Terkecil) dilakukan jika tidak terjadi interaksi antar faktor, sedangkan uji DMRT (*Duncan's Multiple Range Test*) dilakukan apabila terdapat interaksi antar faktor dengan tingkat kepercayaan masing – masing ($\alpha = 0,05$).

3.8 Pemilihan Perlakuan Terbaik

Perlakuan terbaik dilakukan untuk menentukan kombinasi terbaik dari sejumlah analisis data terhadap parameter yang diamati sesuai tujuan penelitian. Pemilihan perlakuan terbaik dilakukan dengan membandingkan standar mutu pektin *Internasional Pectin Producers Association* (IPPA). Pemilihan perlakuan terbaik dapat dilihat pada **Lampiran 6**. Hasil pemilihan perlakuan terbaik dilakukan uji FTIR untuk mengetahui gugus-gugus yang ada di pektin yang dihasilkan. Kemudian dilakukan perhitungan neraca massa berdasarkan pada perlakuan terbaik.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Rendemen Pektin

Rendemen pektin adalah persentase pektin yang dihasilkan dari proses ekstraksi tepung kulit buah kakao. Bentuk akhir dari pektin pada penelitian ini berupa padatan. Hasil dari rendemen pektin kulit buah kakao pada penelitian ini disajikan dalam **Tabel 4.1**, **Tabel 4.2**, dan **Gambar 4.1**. Hasil analisis sidik ragam (ANOVA) dengan tingkat kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) didapatkan bahwa faktor konsentrasi memberikan pengaruh yang signifikan terhadap rendemen pektin. Hal ini ditunjukkan dengan nilai *sig* lebih kecil dari 0,05; sedangkan faktor lama ekstraksi tidak memberikan pengaruh yang signifikan dengan nilai *sig* yang lebih besar dari 0,05. Selain itu, interaksi antar faktor konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi secara statistik tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan, dibuktikan dengan nilai *sig* lebih besar dari 0,05. Dengan demikian perlu dilakukan uji lanjut BNT (Beda Nyata Terkecil) / LSD (*Least Significance Different*). Hasil perhitungan ANOVA rendemen bisa dilihat pada **Lampiran 2**.

Tabel 4.1 Hasil Beda Nyata Terkecil (BNT) Rendemen Faktor Konsentrasi Pelarut

Konsentrasi Pelarut (M)	Rerata Rendemen (%)
0,05	14,60 ^a
0,5	37,94 ^b
0,95	49,49 ^c

Keterangan : notasi yang berbeda menyatakan terdapat beda nyata antar perlakuan

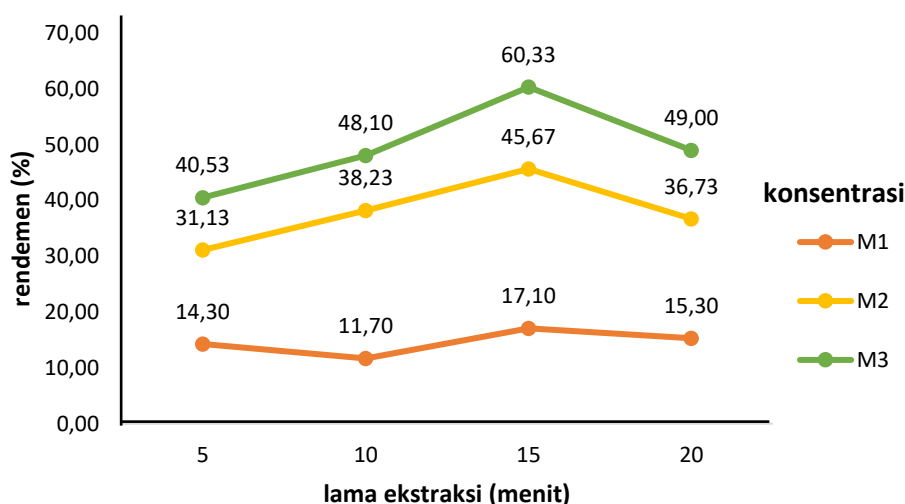
Berdasarkan **Tabel 4.1** hasil Uji BNT rendemen pada faktor konsentrasi pelarut 0,05 M; 0,5 M; dan 0,95 M memiliki notasi yang berbeda. Hal ini menandakan bahwa pada masing-masing perlakuan memberikan pengaruh beda nyata terhadap rendemen pektin yang dihasilkan.

Tabel 4.2 Hasil Beda Nyata Terkecil (BNT) Rendemen Faktor Lama Ekstraksi

Lama Ekstraksi (menit)	Rerata Rendemen (%)
5	28,66 ^a
10	32,68 ^{ab}
15	41,03 ^{bc}
20	33,68 ^{ab}

Keterangan : notasi yang berbeda menyatakan terdapat beda nyata antar perlakuan

Pada **Tabel 4.2** disajikan data hasil Uji BNT rendemen faktor lama ekstraksi. Faktor lama ekstraksi 5 menit, 10 menit, dan 20 menit tidak memberikan pengaruh yang nyata terhadap peningkatan rendemen pektin. Namun, pada lama ekstraksi 5 menit dan lama ekstraksi 15 menit memberikan perbedaan peningkatan rendemen pektin yang signifikan.



Gambar 4.1 Rerata Rendemen Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi

Pada **Gambar 4.1** rendemen yang dihasilkan berdasarkan konsentrasi pelarut asam sitrat mengalami peningkatan dimulai dari lama ekstraksi 5 menit hingga 15 menit dan mengalami penurunan pada lama ekstraksi 20 menit. Peningkatan rendemen pektin hingga menit ke-15 diduga karena iradiasi gelombang mikro pada *microwave* menghasilkan energi panas yang berperan penting dalam membantu pelarut mengekstraksi pektin dari bahan. Menurut Buffler (1993) perubahan energi gelombang mikro menjadi panas dapat diketahui dari dua mekanisme, yaitu rotasi dua kutub (dipolar) dan konduksi ionik, sehingga hanya pada interaksi gelombang mikro dengan molekul dipolar dan molekul ionik yang dapat menghasilkan panas. Rotasi dua kutub terjadi apabila molekul yang mempunyai struktur dua kutub ditempatkan dalam medan osilasi listrik. Molekul tersebut akan mendapat energi rotasional sesuai dengan arah medan. Ketika medan tersebut dipasang, seluruh molekul akan berada sesuai dengan arah medan awal. Ketika medan dibalikkan maka molekul akan berputar terbalik dan menimbulkan tumbukan lebih lanjut dengan molekul yang ada di sekitarnya. Energi tumbukan ini akan menimbulkan peningkatan temperatur molekul. Adapun pada

konduksi ionik, pemanasan berasal dari perpindahan energi dari medan listrik ke agitasi partikel. Energi osilasi medan listrik yang dihasilkan akan menyebabkan agitasi partikel, yang mengakibatkan suhu partikel naik dan menyebabkan partikel berinteraksi dengan partikel di sekitarnya. Sehingga partikel tersebut mengalami kenaikan suhu. Thirugnanasambandham dan Sivakumar (2015) menyatakan peningkatan daya *microwave* akan meningkatkan kelarutan dari sampel sehingga menambah efisiensi ekstraksi. Panas yang dihasilkan pada reaksi terjadi dengan cepat sehingga meningkatkan rendemen pektin. Selain itu, peningkatan waktu reaksi meningkatkan bagian reaktif dalam jumlah yang besar, hal ini menyebabkan rendemen pektin meningkat. Penurunan rendemen pektin pada lama ekstraksi 20 menit diduga karena panas yang dihasilkan oleh iradiasi gelombang mikro pada *microwave* terlalu tinggi sehingga merusak komponen senyawa pektin itu sendiri. Menurut Maran dan Prakash (2014) lama waktu ekstraksi yang berlebihan pada *microwave* menyebabkan terdegradasinya rantai molekul pektin, sehingga mempengaruhi laju ekstraksi dan mengurangi rendemen pektin.

Perbedaan faktor konsentrasi pelarut asam sitrat 0,05 M; 0,5 M; dan 0,95 M masing-masing memberikan pengaruh yang nyata terhadap jumlah rendemen pektin yang dihasilkan. Kenaikan konsentrasi asam sitrat berbanding lurus dengan peningkatan rendemen pektin yang dihasilkan. Hal ini diduga dengan meningkatnya konsentrasi asam sitrat dan dibantu oleh iradiasi gelombang mikro pada MAE mengakibatkan pH pelarut menurun sehingga pektin terekstrak dengan baik karena kontak bahan dengan ion H^+ . Energi gelombang mikro dari MAE dapat menambah daya ionisasi asam sehingga lebih banyak ion H^+ yang terlepas ke dalam larutan (Putri dan Nisa, 2015). Pelarut yang lebih asam memiliki kemampuan kontak dengan *insoluble* pektin secara langsung dan membantu proses hidrolisis dari *insoluble* pektin menjadi *soluble* pektin sehingga meningkatkan rendemen pektin (Thirugnanasambandham dan Sivakumar, 2015). Hal ini diperkuat oleh pernyataan Li *et al.* (2015) yang menyebutkan bahwa peningkatan rendemen pektin berbanding lurus dengan menurunnya pH pelarut ekstraksi, lamanya waktu ekstraksi, dan kenaikan suhu. Wong *et al.* (2010) juga mengatakan bahwa kondisi asam juga mempengaruhi rendemen pektin. Konsentrasi yang terlalu besar menurunkan konversi pektin, akibatnya pektin terkonversi menjadi asam pektat sehingga menurunkan rendemen pektin.

Rendemen pektin kulit buah kakao pada konsentrasi pelarut 0,5 dan 0,95 M didapatkan lebih besar dari 30% (Listyati, 2015). Hal ini terjadi karena kadar air

pada rendemen yang tinggi, semakin tinggi konsentrasi asam sitrat, mempengaruhi viskositas pelarut juga meningkat, sehingga diduga semakin banyak air yang ikut terikat pada pektin saat proses pengekstraksian pektin oleh

pelarut dan juga saat presipitasi dengan ethanol. Hal ini sesuai dengan Kurita *et al.* (2008) yang menyatakan kenaikan konsentrasi asam sitrat diikuti oleh kenaikan viskositas. Asam sitrat merupakan sebuah asam trikarboksilat yang mengandung hidroksil. Kelompok karboksil dan hidroksil dua-duanya adalah penerima molekul air untuk membentuk ikatan hidrogen.

4.2 Kadar Air

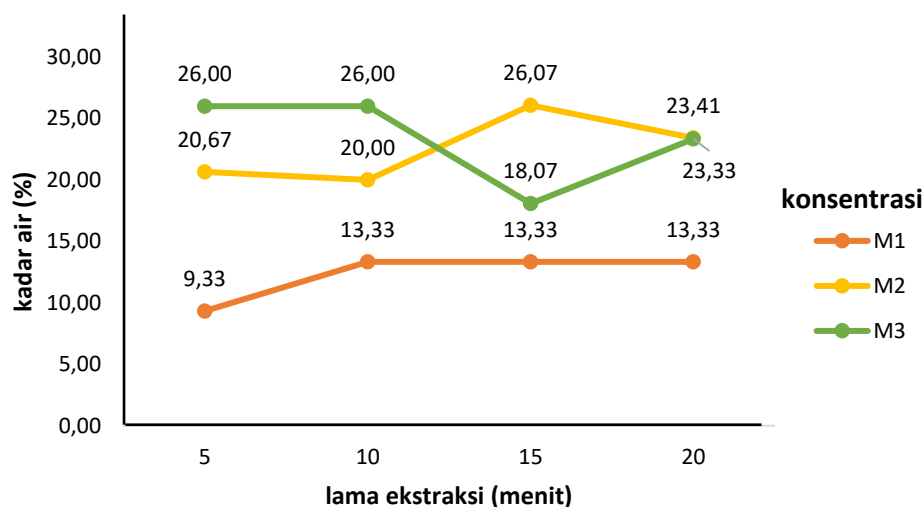
Hasil uji kadar air ekstraksi pektin dari kulit buah kakao dapat dilihat pada **Tabel 4.3** dan **Gambar 4.2**. Hasil uji ANOVA dengan $\alpha = 0,05$ (tingkat kepercayaan 95%) didapatkan bahwa faktor lama ekstraksi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kadar air pektin. Hal ini ditunjukkan dengan nilai *sig* sebesar 0,989 (lebih besar dari 0,05); sedangkan faktor konsentrasi pelarut memberikan pengaruh yang signifikan dengan nilai *sig* sebesar 0,012 (lebih kecil dari 0,05). Selain itu, interaksi antar faktor konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi secara statistik tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap kadar air pektin, dibuktikan dengan didapatkan nilai *sig* sebesar 0,848 (lebih besar dari 0,05). Dengan demikian perlu dilakukan uji lanjut BNT (Beda Nyata Terkecil) / LSD (*Least Significance Different*). Hasil perhitungan ANOVA kadar air dapat dilihat pada **Lampiran 3**.

Tabel 4.3 Hasil Beda Nyata Terkecil (BNT) Kadar Air Faktor Konsentrasi Pelarut

Konsentrasi Pelarut (M)	Rerata Kadar Air
0,05	12,333 ^a
0,5	22,537 ^b
0,95	23,352 ^b

Keterangan : notasi yang berbeda menyatakan terdapat beda nyata antar perlakuan

Pada **Tabel 4.3** disajikan hasil Uji BNT kadar air faktor konsentrasi pelarut dengan level 0,05 M; 0,5 M; dan 0,95 M. Konsentrasi 0,05 M memiliki perbedaan yang signifikan terhadap 0,5 M dan 0,95 M; sedangkan antara konsentrasi 0,5 M dan 0,95 M tidak memiliki perbedaan yang nyata secara statistik terhadap kadar air pektin. Hal ini ditunjukkan dengan notasi konsentrasi 0,05 M berbeda dengan notasi 0,5 M dan 0,95 M; sedangkan 0,5 M dan 0,95 M memiliki notasi yang sama.



Gambar 4.2 Rerata Kadar Air Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi

Lama ekstraksi pektin tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kadar air pektin. Hal ini diduga karena rentang lama ekstraksi 5-20 menit belum bisa menunjukkan tren data dari hubungan lama ekstraksi terhadap kadar air pektin karena *range*-nya yang pendek. Berbeda dengan hal tersebut, konsentrasi pelarut memberikan pengaruh yang nyata terhadap kadar air pektin yang dihasilkan. Hal ini diduga konsentrasi yang tinggi berpengaruh pada proses presipitasi ekstrak dengan ethanol (setelah proses *microwave*), sehingga berpengaruh juga pada proses pengeringan pektin setelah presipitasi. Hal ini dapat terjadi karena semakin tinggi konsentrasi asam sitrat, viskositas pelarut juga meningkat, sehingga diduga semakin banyak air yang ikut terikat pada pektin saat proses pengestraksian pektin oleh pelarut dan juga saat presipitasi dengan ethanol. Hal ini sesuai dengan Kurita *et al.* (2008) yang menyatakan kenaikan konsentrasi asam sitrat diikuti oleh kenaikan viskositas. Asam sitrat merupakan sebuah asam trikarboksilat yang mengandung hidroksil. Kelompok karboksil dan hidroksil dua-duanya adalah penerima molekul air untuk membentuk ikatan hidrogen. Molekul pektin sama halnya dengan asam sitrat keduanya mengandung gugus fungsi ini. Prasetyowati (2009) menyatakan molekul air tunggal atau kelompok air yang terikat pada pektin terjadi melalui ikatan hidrogen pada gugus -OH molekul

pektin dengan atom H dari molekul air. Air yang terikat pada pektin ini tergolong air terikat kuat. Sudarmadji (2003) menyatakan air terikat kuat membentuk hidrat. Ikatannya bersifat ionik sehingga relatif sukar dihilangkan atau diuapkan. Air ini

tidak membeku meskipun pada suhu 0°F. Menurut derajat keterikatannya air terikat kuat ini termasuk dalam tipe I, yaitu molekul air yang terikat pada molekul-molekul lain melalui suatu ikatan hidrogen yang berenergi besar. Air tipe ini tidak dapat membeku pada proses pembekuan, tetapi sebagian air ini dapat dihilangkan dengan cara pengeringan biasa.

Kadar air pektin yang didapatkan dari sampel 0,05 M (M1) pada penelitian ini sudah sesuai standar mutu *Internasional Pectin Producers Association* yaitu kurang dari 12% (Tarigan dkk, 2012). Muhammadzadeh *et al.* (2010) menyebutkan pektin harus memiliki kadar air serendah mungkin untuk keamanan penyimpanan dan untuk mencegah pertumbuhan mikroorganisme yang dapat menurunkan kualitas pektin terkait dengan produksi enzim pektinase.

4.3 Berat Ekuivalen

Pektin terdiri dari asam galakturonat, sedangkan berat ekuivalen merupakan asam galakturonat bebas yang tidak teresterifikasi (Marshall *et al.* 2015). Hasil uji ANOVA dengan $\alpha = 0,05$ (tingkat kepercayaan 95%) didapatkan bahwa faktor lama ekstraksi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap berat ekuivalen pektin. Hal ini ditunjukkan dengan nilai *sig* sebesar 0,809 (lebih besar dari 0,05); sedangkan faktor konsentrasi pelarut memberikan pengaruh yang signifikan dengan nilai *sig* sebesar 0,000 (lebih kecil dari 0,05). Selain itu, interaksi antar faktor konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi secara statistik tidak menunjukkan pengaruh yang signifikan terhadap berat ekuivalen pektin, dibuktikan dengan didapatkan nilai *sig* sebesar 0,755 (lebih besar dari 0,05). Dengan demikian perlu dilakukan uji lanjut BNT (Beda Nyata Terkecil) / LSD (*Least Significance Different*). Hasil uji berat ekuivalen ekstraksi pektin dari kulit buah kakao dapat dilihat pada **Tabel 4.3** dan **Gambar 4.3**. Hasil perhitungan ANOVA berat ekuivalen dapat dilihat pada **Lampiran 4**.

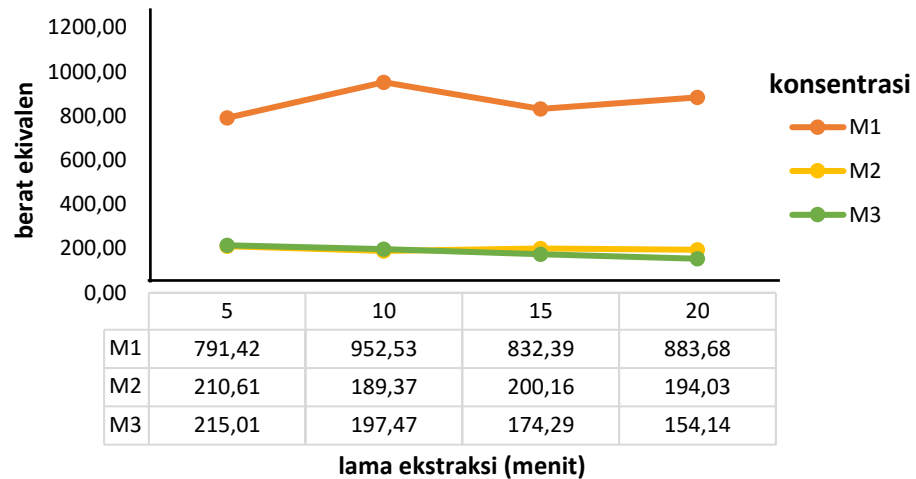
Tabel 4.4 Hasil Beda Nyata Terkecil (BNT) BE Faktor Konsentrasi Pelarut

Konsentrasi Pelarut (M)	Rerata Berat Ekuivalen
0,05	865,006 ^a
0,5	198,539 ^b
0,95	185,228 ^b

Keterangan : notasi yang berbeda menyatakan terdapat beda nyata antar perlakuan

Berdasarkan **Tabel 4.4** didapatkan hasil Uji BNT berat ekuivalen untuk faktor konsentrasi pelarut pada level 0,05 M memiliki perbedaan yang signifikan

terhadap 0,5 M dan 0,95 M; sedangkan antara 0,5 M dan 0,95 M tidak memiliki perbedaan yang nyata secara statistik terhadap berat ekuivalen pektin. Hal ini ditunjukkan dengan notasi pada 0,05 M berbeda dengan notasi 0,5 M dan 0,95 M; sedangkan 0,5 M dan 0,95 M memiliki notasi yang sama.



Gambar 4.3 Rerata Berat Ekuivalen Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa lama ekstraksi tidak memberikan pengaruh yang berbeda nyata terhadap berat ekuivalen pektin. Hal ini diduga karena pengaruh dari lama ekstraksi terhadap berat ekuivalen sama dengan pengaruh lama ekstraksi terhadap kadar air pada penjelasan **4.2 Kadar Air** yaitu tidak berpengaruh signifikan terhadap struktur kimia pektin yang terbentuk dibanding dengan besarnya pengaruh konsentrasi. Berbeda dengan hal tersebut, konsentrasi pelarut memberikan pengaruh yang berbeda nyata terhadap berat ekuivalen.

Semakin tinggi konsentrasi pelarut yang digunakan, berat ekuivalen yang dihasilkan semakin rendah, dan semakin rendah konsentrasi pelarut yang digunakan, maka semakin tinggi berat ekuivalen yang dihasilkan. Hal ini dapat terjadi sesuai dengan penjelasan pengaruh konsentrasi pelarut terhadap rendemen pektin pada **4.1 Rendemen Pektin** yaitu dengan meningkatnya konsentrasi asam sitrat dan dibantu oleh iradiasi gelombang mikro pada MAE mengakibatkan pH pelarut menurun sehingga pektin terekstrak dengan baik karena kontak bahan dengan ion H^+ . Hal ini menunjukkan bahwa asam galakturonat bebas lebih banyak teresterifikasi pada konsentrasi pelarut yang

tinggi (pH rendah/banyak ion H^+) sehingga nilai berat ekuivalen yang didapat kecil, begitu juga sebaliknya. Rerata berat ekuivalen tertinggi terdapat pada level konsentrasi terendah yaitu 0,05 M (M1) sebesar 865,006; dan rerata berat ekuivalen terendah sebesar 185,228 pada level M3. Marshall *et al.* (2015) bahan yang tidak teresterifikasi tidak membentuk rangkaian pektin, sehingga jumlah senyawa pektin yang dihasilkan kecil akibatnya berat ekuivalen yang dihasilkan tinggi.

4.4 Derajat Esterifikasi (DE)

Derajat esterifikasi (*degree of esterification* / DE) pektin menyatakan persentase gugus karboksil yang teresterifikasi (Ismail *et al.*, 2012). Hasil data DE pektin kulit buah kakao pada penelitian ini disajikan dalam **Tabel 4.5**, **Tabel 4.6**, dan **Gambar 4.4**. Hasil analisis sidik ragam (ANOVA) dengan tingkat kepercayaan 95% ($\alpha = 0,05$) didapatkan bahwa faktor konsentrasi memberikan pengaruh yang signifikan terhadap DE pektin. Hal ini ditunjukkan dengan nilai *sig* lebih kecil dari 0,05 (sebesar 0,000); sedangkan faktor lama ekstraksi tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap DE dengan nilai *sig* sebesar 0,214 (lebih besar dari 0,05). Selain itu, secara statistik tidak ada interaksi yang signifikan antar faktor konsentrasi pelarut dan lama ekstraksi, dibuktikan dengan nilai *sig* lebih besar dari 0,05 yaitu sebesar 0,444. Dengan demikian perlu dilakukan uji lanjut BNT (Beda Nyata Terkecil) / LSD (*Least Significance Different*). Hasil perhitungan ANOVA derajat esterifikasi bisa dilihat pada **Lampiran 5**.

Tabel 4.5 Hasil Beda Nyata Terkecil (BNT) Derajat Esterifikasi Faktor Konsentrasi Pelarut

Konsentrasi Pelarut (M)	Rerata Derajat Esterifikasi
0,05	86,261 ^a
0,5	50,775 ^b
0,95	46,843 ^b

Keterangan : notasi yang berbeda menyatakan terdapat beda nyata antar perlakuan

Pada **Tabel 4.5** disajikan hasil Uji BNT derajat esterifikasi faktor konsentrasi pelarut dengan level 0,05 M; 0,5 M; dan 0,95 M. Konsentrasi 0,05 M memiliki perbedaan yang signifikan terhadap 0,5 M dan 0,95 M; sedangkan antara 0,5 M; dan 0,95 M tidak memiliki perbedaan yang nyata secara statistik terhadap hasil derajat esterifikasi pektin. Hal ini ditunjukkan dengan notasi 0,05 M berbeda

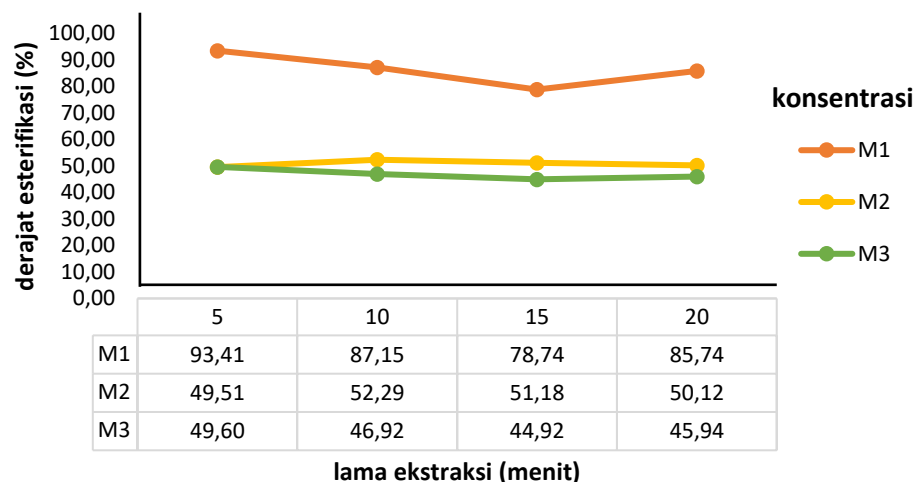
dengan notasi pada 0,5 M dan 0,95 M, sedangkan 0,5 M dan 0,95 M memiliki notasi yang sama.

Tabel 4.6 Hasil Beda Nyata Terkecil (BNT) Derajat Esterifikasi Faktor Lama Ekstraksi

Lama Ekstraksi (menit)	Rerata Derajat Esterifikasi
5	64,172 ^a
10	62,120 ^{ab}
15	58,280 ^{bc}
20	60,600 ^{ab}

Keterangan : notasi yang berbeda menyatakan terdapat beda nyata antar perlakuan

Pada **Tabel 4.6** disajikan data hasil Uji BNT derajat esterifikasi faktor lama ekstraksi. Faktor lama ekstraksi pada level 5 menit, 10 menit, dan 20 menit tidak memberikan pengaruh yang beda nyata terhadap derajat esterifikasi pektin. Namun, pada lama ekstraksi 5 menit dengan lama ekstraksi 15 menit memberikan perbedaan yang signifikan terhadap perolehan nilai derajat esterifikasi.



Gambar 4.4 Rerata DE Berdasarkan Konsentrasi Pelarut dan Lama Ekstraksi

Berdasarkan **Gambar 4.4** perolehan derajat esterifikasi pektin pada level 5 menit (T1) hingga 15 menit (T3) mengalami penurunan pada ketiga faktor konsentrasi. Kemudian dari level 15 menit T3 menuju level 20 menit (T4) nilai DE mengalami kenaikan kecuali pada sampel 0,5 M (M2). Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan lama ekstraksi mempengaruhi kenaikan perolehan nilai DE dengan batas tertentu tetapi mengalami penurunan kembali pada level 20 menit.

Hal ini diduga semakin lama waktu ekstraksi kemungkinan gugus karboksil teresterifikasi lebih besar sehingga nilai DE naik dan kemudian turun lagi karena sudah mencapai titik kesetimbangan. Hal ini sesuai dengan pernyataan Pratiwi (2011) semakin lama waktu reaksi esterifikasi maka kontak antar zat semakin besar sehingga menghasilkan konversi yang besar. Jika kesetimbangan reaksi sudah tercapai maka dengan bertambahnya waktu reaksi tidak akan memperbesar hasil reaksi. Zouambia *et al.* (2014) perubahan DE berdasarkan waktu ekstraksi mengindikasikan bahwa DE pada ekstrak pektin meningkat sesuai dengan waktu ekstraksi, tetapi dengan nilai yang kecil.

Pada faktor konsentrasi, didapatkan nilai DE pektin terbesar pada level 0,05 M yaitu dengan *mean* sebesar 86,261%, dan nilai DE terkecil pada level konsentrasi 0,95 M yaitu 46,843%; sedangkan pada level konsentrasi 0,5 M sebesar 50,775%. Dari **Gambar 4.4** dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi pelarut maka nilai DE semakin kecil. Hal ini terjadi diduga karena gugus karboksil yang teresterifikasi dalam molekul pektin yang terbentuk dari konsentrasi pelarut rendah didapatkan lebih banyak dibandingkan pada pelarut konsentrasi tinggi. Hal ini sesuai dengan penjelasan pada bagian **4.2 Kadar air** bahwa semakin tinggi konsentrasi pelarut meningkatkan molekul air yang terikat dalam pektin sehingga membuat nilai DE rendah. Pratiwi (2011) reaksi esterifikasi bersifat reversibel (bolak-balik), maka dari itu salah satu reaktan harus dibuat berlebih agar optimal dalam pembentukan produk esternya. Wai *et al.* (2010) menyatakan suhu dan pH memberikan pengaruh yang signifikan terhadap DE. Pektin yang diklasifikasikan sebagai *high methoxyl* (HM) memiliki nilai DE lebih besar dari 50%. Pektin HM membutuhkan jumlah solid terlarut minimum dan pH pada *range* yang terbatas antara 2,0-3,5 dalam kaitannya untuk membentuk gel. Ismail *et al.* (2012) menyatakan bahwa pektin dapat dibagi menjadi dua jenis berdasarkan derajat esterifikasi (DE) pada pektin: *high methoxyl pectin* (DE>50%) dan *low methoxyl pectin* (DE<50%).

4.5 Karakterisasi Perlakuan Terbaik

Berdasarkan hasil perbandingan parameter dengan standar mutu pektin *Internasional Pectin Producers Association* (IPPA) pada **Lampiran 6**, didapatkan perlakuan terbaik yaitu pada kombinasi konsentrasi pelarut 0,05 M dan lama ekstraksi 5 menit (M1T1). Karakteristik perlakuan terbaik adalah sebagai berikut: rendemen sebesar 14,3%, kadar air 9,33%, berat ekuivalen 791,42 dan DE

sebesar 93,41%. Hasil yang didapat pada perlakuan tersebut dianggap paling baik daripada perlakuan lainnya karena yang paling sesuai standar mutu pektin *Internasional Pectin Producers Association* (IPPA). Selanjutnya dilakukan analisis

menggunakan FTIR untuk mengetahui spektra IR pada pektin perlakuan terbaik.

Perbandingan hasil perlakuan terbaik dengan penelitian sebelumnya sebagai perlakuan kontrol oleh Maulidiyah dkk (2014) mengenai ekstraksi pektin dari kulit buah kakao. Ekstraksi dilakukan dengan cara refluks selama 120 menit pada suhu 95°C menggunakan penambahan larutan HCl 5% hingga mencapai pH larutan 2,8. Pektin yang didapatkan memiliki rendemen 0,84%, kadar air 3,55%, kadar metoksil 5,03%, dan kadar galakturonat 47,97%. Nilai perbandingan perlakuan terbaik dengan perlakuan kontrol dapat dilihat pada **Tabel 4.7**.

Tabel 4.7 Perbandingan Perlakuan Terbaik dengan Perlakuan Kontrol dan Standar Pektin IPPA

Parameter	Standar Mutu Pektin (IPPA)	Perlakuan Terbaik (MAE)	Metode Refluks (Maulidiyah dkk, 2014)
Rendemen	-	14,3%	0,84%
Kadar Air	Maks. 12%	9,33%	3,55%
Berat Ekuivalen	600 – 800	791,42	-
Derajat Esterifikasi			
- Ester tinggi, min	50%	93,41%	-
- Ester rendah, maks	50%		
Kadar Galakturonat	Min. 35%	-	47,96%

Tabel 4.7 menunjukkan ekstrak pektin dari kulit buah kakao menggunakan metode MAE (*microwave assisted extraction*) memiliki rendemen dan hasil terbaik dibandingkan dengan metode konvensional. Hal ini bisa terjadi karena pemanasan pada metode MAE terjadi menggunakan gelombang mikro sehingga lebih efektif dalam mengekstraksi pektin. MAE merupakan teknik ekstraksi baru dan ramah lingkungan yang menawarkan proses produksi berulang dalam waktu yang singkat, menyederhanakan manipulasi, mengurangi konsumsi pelarut, dan menurunkan input energi tanpa mengurangi hasil ekstraksi dari spesi target. Beberapa keuntungan tersebut membuat MAE digunakan sebagai sebuah alternatif untuk mengambil komponen bioaktif dari limbah bahan pangan (Thirugnanasambandham, 2015). Metode ini juga merupakan gelombang frekuensi tinggi yang dapat menghasilkan energi dengan cepat dan meningkatkan efisiensi ekstraksi. Iradiasi *microwave* menciptakan polarisasi molekul secara instan. Molekul dipol dari sampel dan pelarut menciptakan perpindahan polaritas

semilyar kali per detik secara berulang, yang membuat getaran pada ikatan kimia, kontak dan reaksi dari bagian aktif molekul (Yao *et al.*, 2016).

4.6 Neraca Massa

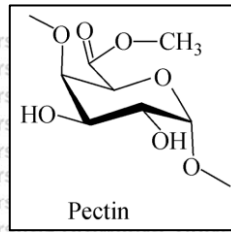
Perhitungan neraca massa bertujuan untuk mengetahui massa *input* dan *output* dari seluruh proses produksi pektin kulit buah kakao. Perhitungan neraca massa dapat dilihat pada **Lampiran 7**. Perhitungan neraca dilakukan berdasarkan perlakuan terbaik (M1T1) yaitu kombinasi konsentrasi pelarut 0,05 M dan lama ekstraksi 5 menit yang diperoleh rendemen pektin sebesar 14,3%. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kulit buah kakao segar sebanyak 3056 gram yang telah disortasi. Kemudian dipotong kecil-kecil berukuran ± 2 mm kemudian dikukus selama 10 menit dan didapatkan berat kulit buah kakao kukus sebesar 3085 gram, terjadi penambahan berat sebanyak 29 gram yang berasal dari uap air pada proses pengukusan. Setelah pengukusan kulit buah kakao dikeringkan dalam oven selama 22-23 jam dan didapatkan berat kulit buah kakao kering sebesar 597 gram. Selanjutnya kulit buah kakao kering dihaluskan dengan *grinder* hingga halus dan diayak menggunakan mesh 40, didapatkan 381 gram tepung kulit buah kakao halus dan 216 gram residu yang masih kasar.

Ekstraksi pektin dilakukan pada bubuk halus sebanyak 10 gram yang ditambahkan dengan pelarut asam sitrat 0,05 M 150 ml dengan pH terukur sebesar 2,1. Setelah dilakukan ekstraksi dengan metode MAE dilakukan penyaringan dengan kain saring sehingga didapatkan *scrap* sebanyak 56 gram dan filtrat sebesar 120 ml. Kemudian ditambahkan ethanol 96% sebanyak 120 ml (ethanol:filtrat = 1:1) untuk pengendapan pektin. Pektin basah yang terkoagulasi kemudian dikeringkan sehingga dihasilkan pektin padat sebesar 1,43 gram dengan kadar air yang terkandung dalam pektin sebesar 9,33%. Diagram alir proses pembuatan bubuk kulit buah kakao dan pektin kulit buah kakao dapat dilihat pada **Lampiran 8**.

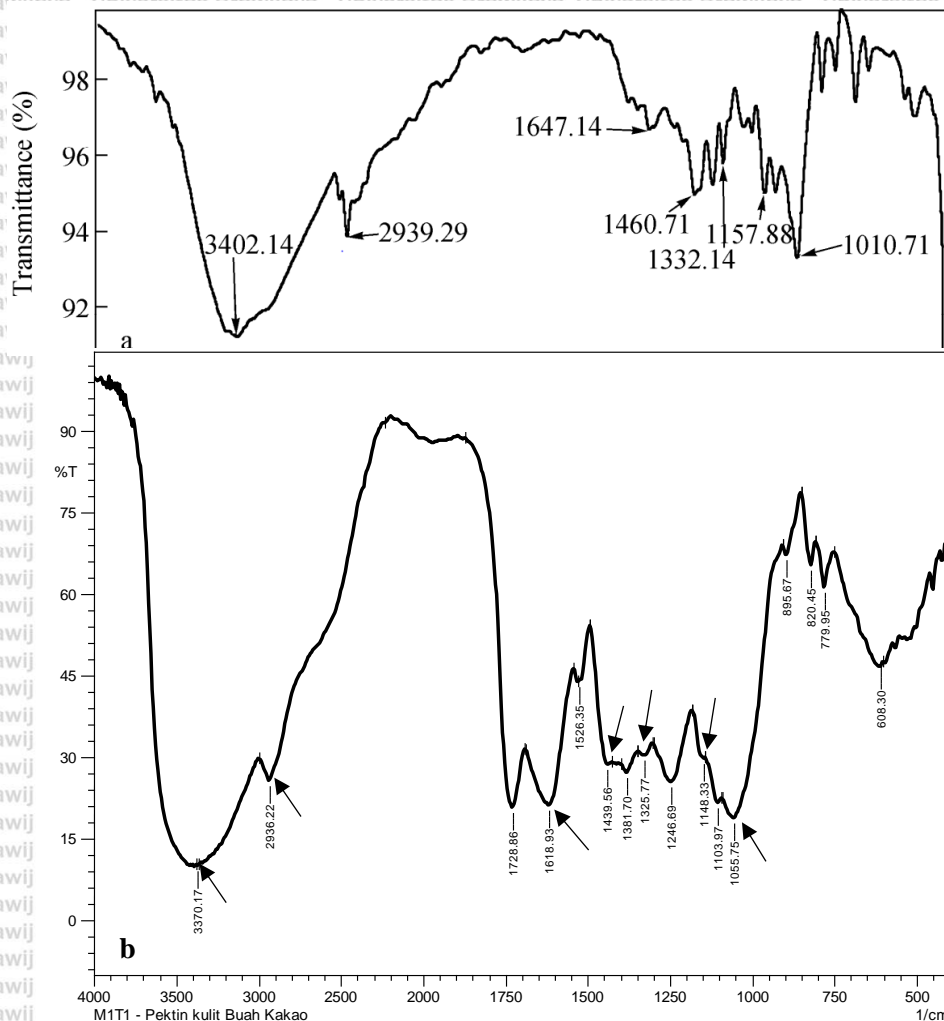
4.7 Analisis Spektra FTIR Pektin Perlakuan Terbaik

Analisis FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada ekstrak pektin yang dihasilkan. **Gambar 4.5** menunjukkan struktur kimia pektin yang mengandung gugus metil ($-\text{CH}_3$), ikatan hidrogen ($\text{H}-\text{O}$), dan molekul lainnya. Analisis spektra FTIR dilakukan pada pektin perlakuan terbaik (M1T1)

yang kemudian dibandingkan hasilnya dengan spektra FTIR pektin murni yang ditunjukkan pada **Gambar 4.6**.



Gambar 4.5 Struktur Kimia Pektin (Sumber: Mishra et al, 2009)



Gambar 4.6 Gambar **a** adalah spektra FTIR Pektin Murni (Sumber: Mishra et al, 2009) dan Gambar **b** adalah spektra FTIR Pektin Perlakuan Terbaik (M1T1)

Tabel 4.8 berikut menunjukkan karakteristik spektra FTIR pektin perlakuan terbaik (M1T1). Terdapat *peak* dengan nilai 3370,17 cm^{-1} yang diduga merupakan uluran (*stretch*) dari grup -OH yang mendekati nilai *peak* 3402 cm^{-1} pada spektra FTIR pektin murni. *Peak* 2936,22 cm^{-1} menunjukkan uluran C-H. Kemudian *peak*

1439,56 dan 1325,77 cm^{-1} diduga sebagai $-\text{CH}_2$ dan tekukan (*bending*) $-\text{OH}$. Selanjutnya *peak* dengan nilai 1055,75 dan 1618,93 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran $-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$ dan uluran $\text{C}=\text{O}$ pada pektin perlakuan terbaik yang sesuai dengan pektin murni. *Peak* dengan nilai 1148,33 cm^{-1} menunjukkan keberadaan $-\text{CH}-\text{OH}$ yang sesuai dengan nilai *peak* 1157 cm^{-1} pada spektra FTIR pektin murni pada alkohol siklik alifatik.

Tabel 4.8 Karakteristik Spektra Inframerah (IR) Pektin Perlakuan Terbaik

Bilangan Gelombang (cm^{-1})				
No.	Standar Pektin	Data referensi	Interpretasi	Tipe Vibrasi
	(Mishra et al., 2009)	(Williams & Fleming, 2008)		
1.	3370,17	3402	3200-3650	$-\text{OH}$ (alkohol, fenol)
2.	2936,22	2939	2850-3000	C-H alifatik
3.	1439,56	1460	1370-1465	$-\text{CH}_2$ alifatik
4.	1325,77	1332	1260-1410	$-\text{OH}$
5.	1055,75	1010	1000-1300	$-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}-$ (alkohol, eter, ester, dan asam karboksilat)
6.	1618,93	1647	1615-1650	$\text{C}=\text{O}$
7.	1148,33	1157	1000-1300	$-\text{CH}-\text{OH}$

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Hasil penelitian mengenai ekstraksi pektin dari kulit buah kakao menggunakan metode *microwave assisted extraction* (MAE) dapat disimpulkan bahwa:

1. Kombinasi konsentrasi pelarut asam sitrat dan lama ekstraksi pektin kulit buah kakao tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap parameter uji.

Namun, faktor konsentrasi pelarut asam sitrat memberikan pengaruh nyata terhadap semua parameter uji (rendemen, kadar air, berat ekuivalen (BE), dan derajat esterifikasi), sedangkan faktor lama ekstraksi berpengaruh signifikan hanya terhadap rendemen dan derajat esterifikasi (DE).

2. Hasil pektin terbaik diperoleh pada kombinasi konsentrasi pelarut 0,05 M dan lama ekstraksi 5 menit (M1T1) yang memiliki rendemen sebesar 14,3%, kadar air 9,33%, berat ekuivalen (BE) 791,42 dan derajat esterifikasi (DE) sebesar 93,41%. Rendemen pada ekstraksi pektin metode MAE ditemukan lebih besar dibandingkan dengan ekstraksi menggunakan metode konvensional (refluks).

5.2 Saran

Pada penelitian ini didapatkan nilai berat ekuivalen (BE) yang sesuai standar pektin (IPPA) hanya pada kombinasi perlakuan terbaik (M1T1). Dengan demikian, untuk penelitian selanjutnya dapat dilakukan pelebaran rentang konsentrasi pelarut asam sitrat untuk mendapatkan nilai BE pada semua sampel pektin bisa sesuai dengan standar pektin (IPPA). Selain itu, konsentrasi pelarut asam sitrat yang tinggi tidak sesuai digunakan dalam ekstraksi pektin dengan metode MAE.